

学校编码: 10384
学号: 20520061151950

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

二元过渡金属原子簇化合物 $M/Rh(M=Nb, Ta)$
的理论研究

Theoretical study of binary transition-metal clusters

$M/Rh (M=Nb, Ta)$

曹 飞

指导教师姓名: 谭凯 副教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2009年6月

论文答辩时间: 2009年6月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009年6月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 过渡金属原子簇化合物	1
1.1.1 过渡金属原子簇化合物简介.....	1
1.1.2 过渡金属原子簇化学研究的主要方向.....	2
1.2 过渡金属原子簇化合物的理论研究	3
1.2.1 过渡金属原子簇的结构规则.....	3
1.2.2 八面体过渡金属原子簇的分子轨道构成.....	5
1.3 六核过渡金属原子簇化合物	7
1.3.1 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4+}$ 等前过渡金属簇化合物的应用	8
1.3.2 $[\text{Rh}_6(\text{PR}_3)_6\text{H}_{12}]^{2+}$ 后过渡金属簇化合物的应用	9
1.4 本文工作	11
参考文献	13
第二章 计算方法	17
2.1 密度泛函理论	17
2.1.1 Thomas-Fermi 模型和 Kohn-Sham 方法	18
2.1.2 局域密度近似.....	19
2.1.3 广义梯度近似.....	20
2.2 相对论密度泛函理论	21
2.2.1 相对论有效核势方法.....	22
2.2.2 ZORA 方法.....	23
2.3 Materials Studio 计算软件	24
参考文献	25
第三章 六核铌铯二元混合团簇	28
3.1 前言	28
3.2 计算方法	28
3.3 结果与讨论	29
3.3.1 六核铌、铯八面体簇化合物的计算.....	29
3.3.2 六核二元铌、铯混合簇的计算.....	33
3.3.3 六核二元铌、铯混合簇的成键和电子性质分析.....	50
参考文献	55
第四章 六核钽铯二元混合团簇	57
4.1 前言	57

4.2 计算方法	57
4.3 结果与讨论	57
4.3.1 六核钽、铪八面体簇合物的计算.....	57
4.3.2 六核二元钽、铪混合簇的计算.....	61
4.3.3 六核二元钽、铪混合簇的成键和电子性质分析.....	65
参考文献	69
发表论文	70
致谢.....	71

厦门大学博硕士学位论文摘要库

TABLE OF CONTENT

Abstract in Chinese.....	I
Abstract.....	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Transition metal cluster compounds.....	1
1.1.1 Introduction of transition metal cluster compounds.....	1
1.1.2 Main direction for research transition metal cluster chemistry.....	2
1.2 Theory study for transition metal cluster compounds.....	3
1.2.1 Constructing molecular orbitals for transition metal cluster.....	3
1.2.2 Structure and bonding in octahedral transition metal cluster.....	5
1.3 Hexanuclear transition metal cluster compounds.....	7
1.3.1 Early transition metal clusters $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$	8
1.3.2 Late transition metal clusters $[\text{Rh}_6(\text{PR}_3)_6\text{H}_{12}]^{2+}$	9
1.4 Objectives of thesis.....	11
References.....	13
Chapter 2 Computation method.....	17
2.1 Introduction of density functional theory.....	17
2.1.1 Thomas-Fermi Theory and Kohn-Sham Theory.....	18
2.1.2 Local Density Approximation.....	19
2.1.3 Generalized Gradient Approximation.....	20
2.2 Relativistic density functional theory.....	21
2.2.1 Relativistic effective core potential.....	22
2.2.2 ZORA method.....	23
2.3 Materials Studio software.....	24
References.....	25
Chapter 3 Hexanuclear binary Nb/Rh mixed clusters.....	28
3.1 Introduction.....	28
3.2 Method and computational details.....	28
3.3 Results and discussion.....	29
3.3.1 DFT study of $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ and $[\text{Rh}_6(\text{PR}_3)_6\text{H}_{12}]^{2+}$	29
3.3.2 DFT study of hexanuclear binary Nb/Rh mixed clusters.....	33
3.3.3 Electronic and bond properties of Nb/Rh mixed clusters.....	50
References.....	55
Chapter 4 Hexanuclear binary Ta/Rh mixed clusters.....	57
4.1 Introduction.....	57

4.2 Method and computational details	57
4.3 Results and discussion	57
4.3.1 DFT study of $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ and $[\text{Rh}_6(\text{PR}_3)_6\text{H}_{12}]^{2+}$	57
4.3.2 DFT study of hexanuclear binary Ta/Rh mixed clusters.....	61
4.3.3 Electronic and bond properties of Ta/Rh mixed clusters	65
References	69
List of publications	70
Acknowledgments	71

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

$[(M_6X_{12})L_6]^n$ ($M=Nb, Ta$) 簇合物自 1950 年被鲍林合成并表征以来, 在实验上和理论上都已有许多的报道。该簇合物近年来又获得新的关注是因为它是一种很好的自组装有机-无机三维聚合材料的结构单元。2004 年, Weller 小组合成了一类包含六核铑八面体的簇合物 $[(Pr_3P)_6Rh_6H_{12}]^{2+}$, 结构上类似前过渡金属 $[(M_6X_{12})L_6]^n$ 簇合物, 这就架起了前后过渡金属簇合物之间的联系桥梁。该六核铑八面体的簇合物在合成, 储氢等领域有很好的潜在应用性, 因而从量子化学的角度对该体系进行系统性的理论研究既有理论意义也有实际意义。

目前理论上用于解释上述簇合物主要有多面体骨架电子对理论, Wade 规则和多面体分子轨道理论。本文主要应用 Mingos 和 Lin 提出了八面体过渡金属原子簇化合物的分子轨道理论。

本论文主要应用密度泛函方法, 通过对该系列 M/Rh ($M=Nb, Ta$) 混合簇的稳定构型、电子结构、成键分子轨道组成和 Mulliken 布居进行分析, 探讨过渡金属 d 轨道电子和配体共同影响前后过渡金属二元混合团簇化学键和电子结构的作用。主要结论如下:

(1) 因 $[M_6Cl_{12}(CN)_6]^{4+}$ ($M=Nb, Ta$) 团簇最外层 8 个骨架成键分子轨道刚好排满, 当 Rh (d^9) 原子替代其中的 Nb, Ta (d^5) 形成 M/Rh 混合簇后, 多出的骨架电子排布在骨架反键(或非键)轨道上。混合团簇的正八面体构型不稳定, 发生畸变。所有二元混合团簇稳定构型对称性均较低, 除 $[M_2Rh_4Cl_4H_8(CN)_6]^{4+}$ ($M=Nb, Ta$) 混合团簇的对称性较高外, 其它多为 C_1 或 C_s 群。

(2) 混合簇与单金属纯簇的相同点是: 最外层分子轨道均为金属簇轨道, 主要由 Nb 和 Rh 原子的 d 轨道贡献。与单金属簇合物不同的是: 从 $[M_5RhCl_{10}H_2(CN)_6]^{4+}$ 到 $[MRh_5Cl_2H_{10}(CN)_6]^{4+}$ 混合团簇中, 随着 Rh 原子替代 M ($M=Nb, Ta$) 原子个数的增加, Rh 原子的贡献越来越大, 可 Rh 原子间电子云均不重叠, 成键能力较弱; M-M 键个数减少, 其对稳定构型的贡献也在减小; 而 Nb(或 Ta)原子和 Rh 原子间电子云重叠部分增多, M-Rh 键成键能力增强。

(3) 对于棱桥位配体, Cl 桥原子的 Mulliken 电荷为负值, 而 H 桥原子的

Mulliken 电荷多为正值。说明 Nb 原子转移电荷给配体 Cl 原子，而 H 原子转移电荷给骨架 Nb、Rh 原子。

(4) 所有六核二元混合团簇的 HOMO 与 LUMO 间的能级差均较小。

关键词：过渡金属团簇；密度泛函；化学键；电子结构。

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Since their first structural characterization in solution in the 1950s in Pauling's laboratory, edge-bridged octahedral cluster compounds of general formula $[(M_6X_{12})L_6]^{n-}$ ($M=Nb, Ta$) have attracted considerable experimental and theoretical studies. Recently, due to the use of octahedral cluster $[(M_6X_{12})L_6]^{n-}$ ($M=Nb, Ta$) as building block to prepare hybrid inorganic-organic materials through self-assembly processes, these clusters attracted considerable attention. In 2004, Weller and co-workers described a family of hydride rich late transition metal clusters of the type $[Rh_6(PR_3)_6H_{12}]^{2+}$ ($R= iPr_3$ or Cy) , with a valence electron count of seventy-six electrons. These clusters show a remarkable structural similarities and the same valence electron count for early transition metal halide octahedral clusters(e.g. $[Nb_6Cl_{12}(CN)_6]^{4-}$), and can be considered to bridge the gap between early and late transition metal clusters. Because these $[Rh_6(PR_3)_6H_{12}]^{2+}$ clusters have good potential applicability in synthesis and hydrogen storage, it is very important that the systematic theoretical studies about these clusters by using quantum chemical methods.

For these early transition metal clusters with π -acceptor ligands(e.g. $[Nb_6Cl_{12}(CN)_6]^{4-}$), Wade's rules and Polyhedral skeletal electron pair theory (PSEPT) have been widely applied. In this paper, in order to describe metal-metal bonding in these hexanuclear octahedral transition metal clusters, we take the idea of constructing molecular orbitals which was described by Mingos and Lin.

In the present study, we investigate a series of hexanuclear binary M/Rh ($M=Nb, Ta$) mixed clusters by density functional theory (DFT). DFT calculations are used here to explore the structures, bonding, Mulliken population, and electronic structure of these clusters. So we can find that the chemical bonding and electronic structure of early and late transition metal clusters are the common effect of d orbital of transition metal and ligand. The main conclusions are as following:

(1) We get a series of hexanuclear binary M/Rh ($M=Nb, Ta$)mixed clusters by substituted a Rh atom (d^9) for a M ($M=Nb, Ta$) atom (d^5) of $[M_6Cl_{12}(CN)_6]^{4-}$. In $[(M_6X_{12})L_6]^{n-}$ ($M=Nb, Ta$) clusters 8 bonding orbitals are filled and 16 antibonding orbitals are vacant, so the net gain electrons of M/Rh mixed clusters will occupy the

antibonding orbitals (non-bonding orbitals). The geometries of mixed clusters are distorted from octahedral. The symmetry of mixed clusters are low (C_1 or C_s) except for $[M_2Rh_4Cl_4H_8(CN)_6]^{4-}$ (C_{4v} or C_{2h}) clusters.

(2) There is the same point between mixed metal clusters and pure metal clusters: the outermost molecular orbitals are occupied by metal skeletal orbitals, and they are composed of Nb (or Rh) d orbitals. There is a different point: From $[M_5RhCl_{10}H_2(CN)_6]^{4-}$ to $[MRh_5Cl_2H_{10}(CN)_6]^{4-}$ ($M=Nb, Ta$), as the number of Rh atom increasing, the contribution of Rh increases, but the bonding strength of Rh-Rh is weak. The bonding strength of M-M changes little, and the number of M-M bond decreases, so the contribution to the stable configuration decreasing, and the M-Rh bond become stronger,

(3) For the edge-bridged ligand, the Mulliken charge of Cl is negative, the Mulliken charge of H is positive. These results confirm that the process of charge transfer from Nb to Cl, however, for H it is a process of transfer charge to Nb (or Rh).

(4) In all hexanuclear binary M/Rh mixed clusters, the HOMO-LUMO gap are small.

Key words: Transition metal clusters; DFT; chemical bonding; electronic structure.

第一章 绪论

1.1 过渡金属原子簇化合物

过渡金属团簇的金属间成键规律, 光谱性质和团簇反应活性, 团簇生长规律等都是化学家关注的课题。不同于周期表中的主族金属元素, 过渡金属元素存在未充满的 d 轨道, 且 nd 、 $(n+1)s$ 、 $(n+1)p$ 轨道在空间伸展程度和能量上都比较相似, 这就产生许多能量相近的低能电子态, 使包含过渡金属的分子光谱非常复杂, 从实验的角度, 这种复杂常常是由于高自旋态和不同的同位素拥有大的核自旋和磁矩。另一方面是不同的 nd 、 $(n+1)s$ 、 $(n+1)p$ 轨道占据形成很多能量较低的态而导致成键机理不同, 因而导致金属性质也就不同, 从而产生许多特殊的物理和化学性质。但也正是因为 d 电子特殊而且复杂的电子效应, 导致显著的电子相关、自旋污染、Jahn-Teller(JT)效应等, 限制了实验和理论研究的发展, 以至 20 世纪末才开始出现较多关于过渡金属团簇的专著^[1-6]和综述^[7-11]。

合成过渡金属团簇的方法主要有物理制备和化学合成方法。按照生成条件也可分为真空、气相合成法等。真空合成的方法有激光溅射和电弧放电等, 目前被广泛用于尺寸较小的过渡金属团簇的研究。气相合成中的热蒸发和气体冷凝法是最早用来产生和研究原子团簇的方法^[12], 至今仍被广泛用于制备大尺寸团簇(超微粒)^[13]和纳米固态材料^[14]。当前用于检测团簇的最主要手段之一为质谱实验。

1.1.1 过渡金属原子簇化合物简介

金属原子簇化合物是一类包含两个或两个以上金属原子的化合物, 在这些金属原子之间存在着直接的金属—金属键。通常我们把金属原子划分为两大类: 一类是化合价饱和的原子簇分子, 另一类形成由二维或三维无限网格组成的扩展原子簇。前一类化合物可分为如下几类: ①金属—羰基原子簇化合物(主要是过渡金属—羰基簇合物), 如 $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ 等; ②金属—卤素原子簇, 如 $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}^{3-}$ 、 $\text{M}_6\text{X}_{12}^{n+}$ 、 $\text{M}_6\text{X}_8^{4+}$ 等; ③金属—硫原子簇, 如 Fe_4S_4 、 $[\text{Re}_6\text{S}_8]^{2+}$ 等; ④无配体金属原子簇, 也称裸原子簇, 如 Ge_5^{2-} 、 Pb_9^{4+} 等。后一类化合物一

般由相邻两个原子簇单元通过桥配体连结形成，或是原子簇单元之间通过共点、共边或共面缩合而成。

不论是原子簇分子还是缩合的原子簇，过渡金属原子簇化合物的原子簇单元中的金属原子骨架形成了多面体的几何构型。且大多是三角面的多面体，并且在低核原子簇的情况下，过渡金属原子簇化合物与由主族元素形成的原子簇很相似，例如我们熟悉的硼烷和碳硼烷。大多数高核原子簇的金属原子组成的骨架通常是金属体相中的六方或四方密堆积排列的碎片，或是体心立方堆积的碎片^[6]。

虽然第一个簇合物—阴离子为 $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ 的陆森黑盐（Black Roussinate）在 140 多年前已由法国化学家 Z.Roussin 合成出来，但当时存在一定的偶然性。因为初期原子簇化学主要是通过试错的合成方法获得，而这也存在一定的盲目性。所以直到 20 世纪 70 年代，金属原子簇化合物才开始有了较好的发展。从两核至数十核的各种金属簇合物已被合成出来，且新型的原子簇化合物仍然不断涌现。金属原子簇化学已成为十分活跃的化学研究前沿领域。

近年来随着新的实验技术和理论方法的发展，合成并表征了许多的新过渡金属团簇化合物。另外，随着计算机技术的迅猛发展和计算软件的成熟，实现了利用计算机对许多复杂团簇体系进行模拟和计算，为实验和理论解析搭建桥梁。当然，过渡金属团簇所具有的独特的磁性、光学性质、表面催化活性、导电能力和特殊的非金属性等性质，也必然引起广大科学家对其进行实验和理论研究。

由于单金属团簇不论是实验制备还是理论研究都相对简单，故早期多倾向于研究纯团簇，相关的研究报道也较多。但是近年来，研究的兴趣已经转向含有两种或多种金属元素的混合团簇的研究。这主要是因为混合过渡金属团簇具有许多单金属团簇无法具备的特殊性质^[15, 16]。例如，某些异核金属催化剂比纯金属催化剂有更好的催化活性或选择性；一些合金材料比单一金属有更好的传热导电性与耐腐蚀性；前后过渡金属容易形成非晶态合金，它们具有很好的弹性和耐腐蚀性，有些还具有形状记忆功能。

1.1.2 过渡金属原子簇化学研究的主要方向

目前过渡金属原子簇化学的研究主要有以下几个方面：

第一，围绕生物蛋白酶和生物酶的活性机理研究。大量研究表明，由铁、钼、

铜等过渡金属元素与硫等非金属元素组成的簇合物是许多生物蛋白和酶的活性中心，如固氮酶活性中心是 Mo-Fe-S 簇。研究这些有关簇合物的化学有助于理解生物蛋白和酶的中心结构与功能，并进而合成模拟、实现化学仿生。

第二，以寻找新型催化剂体系为目标的原子簇化合物的研究。自从 20 世纪 30 年代 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 的合成并测定以来，逐步形成羰基簇合物研究体系，合成了大量的羰基簇合物。作为催化剂的金属原子簇体系，主要集中在 VIII 族过渡金属同核或异核羰基簇合物。

第三，作为基础研究的过渡金属原子簇化合物的研究，其中主要是 Mo、W、Fe、Os、Ru，以及 Cu 等的稳定态原子簇化学的系统研究，而固相合成法研究已经获得一系列同核或异核的非分子稀土/过渡金属原子簇化合物^[6]。

1.2 过渡金属原子簇化合物的理论研究

由于大量新型金属原子簇化合物的不断展现，使得金属原子簇化学成为一个十分活跃的研究领域。原子簇化合物化学键理论也就成为理论化学研究的一个重要课题。它对于沟通无机化学和有机化学、更好地揭示化学键的本质具有重大意义。关于过渡金属原子簇化合物簇骸分子轨道成键规律的研究，目前已发展有多种理论方法^[17-25]。

1.2.1 过渡金属原子簇的结构规则

有关这方面的成键理论，最早可追溯到 1940 年，Sidgwick 等提出的有效电子数 (EAN) 规则^[26]。而后 Lipscomb 等提出了定域键方法：用硼烷的三中心键模型^[27, 28]和硼烷结构的拓扑分析法——styx 数分析法^[29]推测硼烷 B_nH_{n+m} 和相关碳硼烷的骨架原子的键合方法。该方法在说明所谓缺电子化合物的多面体硼烷的形状及原子间距方面具有很好的作用，但其用于说明对称性较高的金属原子簇的封闭多面体结构时却不太满意。

为解决这一问题，20 世纪 70 年代初 Wade^[18]提出了三角面多面体骨架电子对理论 (The Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory 简记为 PSEPT)，也称为 Wade 规则或 N+1 规则。该规则基于如下假设：原子簇的骨架金属原子通过形成所需要的金属—金属键以达到惰性气体的电子构型。虽然有时簇状和环状化合物

可以用边定域的两中心两电子键描述,但是并不要求每个金属原子自身在电子计数上正确,而只要整个原子簇在电子计数被满足就可以。

随后, Lauher 等用 EHMO 半经验量子化学计算过渡金属原子簇骨架, 得出了金属原子簇的簇价轨道 (CVMO) 理论^[23]。Lauher 的结论是定性的, 对小原子簇比较适用; 对于大于 15 个原子的原子簇, 在预言新原子簇方面就遇到困难。

另外, 还有 Mingos 提出的多面体簇价电子对理论^[30]。其对推算多面体簇成键分子轨道数十分有效。Teo 在 Euler 规则和十八电子规则的基础上, 提出了拓扑电子计数理论^[31]。按照原子簇骨架多面体的顶、面、棱数间的关系, 加上若干修正因子, 计算原子簇的价电子数。

为了从理论上阐述 Wade 规则, Stone 把多面体分子当作微扰球形壳层, 引入张量球谐函数法, 在说明簇价分子轨道的成键规律时给出了明确的轨道图像, 指出分子轨道的能谱近似地按量子数 l 和宇称来分类^[19, 20], 揭示了簇价 π 和 δ 分子轨道成对定理存在的可能性, 从而引起人们的普遍关注和广泛兴趣。

我国科学家在这个领域也做了许多有意义的工作。唐敖庆院士将 Lauher 的 CVMO 理论进一步推广到非全三角面多面体骨架对应的原子簇化合物, 提出的成键与非键价轨道数的 $(9n-L)$ 规则^[17]。对推算多面体簇成键分子轨道数十分有效。

卢嘉锡院士及其研究集体以类立方烷型钼铁硫簇合物为主要研究对象, 结合类立方烷型, 欠完整类立方烷型以及链型簇合物提出类立方烷结构规则^[32]; 还总结出 $[\text{Mo}_3\text{S}_3]$ 簇环具有“类芳香性”的概念, 将苯中的平面芳香性推广到 $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$ 簇合物的 $[\text{Mo}_3\text{S}_3]$ 非平面折叠六元环中, 是化学理论中的又一创新成果^[33, 34]。

徐光宪院士的 $nxc\pi$ 与成键规则^[35]引入分子片 M^i (i 为分子片价电子数) 来分析原子簇的结构规律, 确定簇合物的结构类型, 并以此预测新的簇合物的可能合成途径^[25]。

张乾二院士提出多面体分子轨道理论的群论方法是一种半定量的方法^[36]。根据多面体分子轨道的群论方法, 进一步论证簇价分子轨道成对定理, 给出簇价分子轨道成对作用能的近似闭合公式, 以此讨论簇价分子轨道成键性质。如应用成对定理讨论 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ 簇合物, 可推测骨架的电子结构为 Nb_6^{14+} :

$$(a_{1g})^2(t_{1u})^6(t_{2g})^6(a_{2u})^2。$$

1.2.2 八面体过渡金属原子簇的分子轨道构成

1989年, Mingos 和 Lin 提出了八面体过渡金属原子簇化合物(以下简称八面体团簇)的分子轨道构成^[37, 38]。把八面体团簇中金属—金属间的相互作用看成由六个四方锥金属—配体(ML_5)碎片的前沿轨道组成, 每个 ML_5 碎片的前沿轨道由一个 σ 成键杂化轨道和三个 T_{2g} 轨道(见图 1.1 中 3)组成。 σ 成键杂化轨道也叫 $hy(\sigma)$, 来源于 ML_6 八面体中的一个杂化轨道。在大多数羰基簇合物中 T_{2g} 轨道通常作为金属—金属非键轨道, 然而它们对于前过渡金属簇合物中的金属—金属成键轨道是非常重要的, 三个 T_{2g} 轨道分为一对 $d(\pi)$ 成分和一个 $d(\delta)$ 成分。

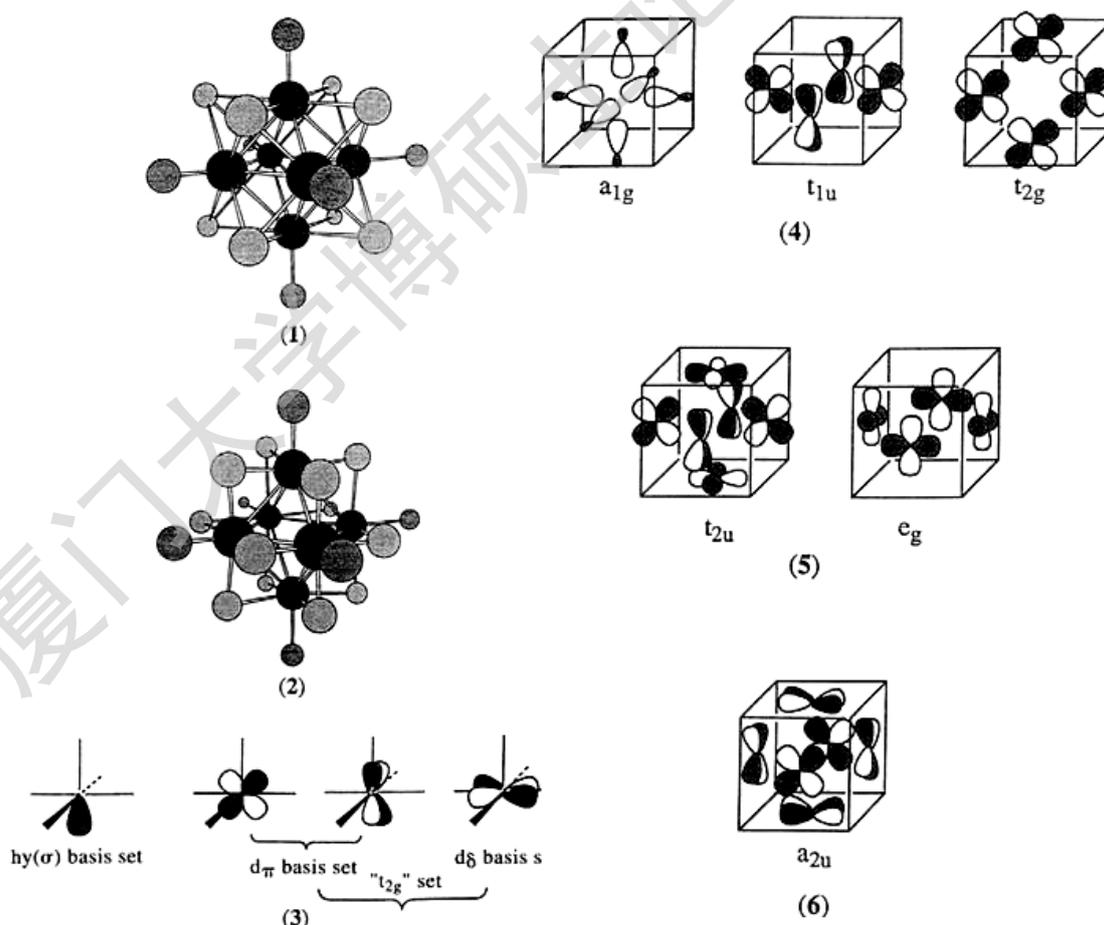


Fig. 1.1 Molecule orbital diagrams for face- and edge-bridging octahedral clusters^[38].

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.

厦门大学博硕士论文摘要库