

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 200125017

UDC _____

学 位 论 文

铜、钯、磷团簇的理论研究

Theoretical Studies of Copper, Palladium and Phosphorus clusters

王 延 金

指导教师姓名: 曹 泽 星 教 授

申请学位级别: 理 学 硕 士

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2004 年 5 月

论文答辩时间: 2004 年 6 月

学位授予单位: 厦 门 大 学

学位授予日期: 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2004 年 5 月

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪 论	1
1.团簇简介	1
2.团簇的基本性质	3
2.1 幻数和电子壳层结构	3
2.2 非金属—金属转变	3
2.3 磁性质	4
2.4 光学性质	4
3.目前团簇研究的主要方向	5
4.本文研究目的和主要内容	6
参考文献	6
第二章 计算方法简介	11
1.密度泛函理论	11
1.1 Hohenberg—Kohn 定理	11
1.2 Kohn—Sham 方程	14
1.3 定域密度近似 Local—density approximation (LDA)	17
1.4 广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)	17
1.5 正交化平面波函数方法	18
1.5.1 平面波展开	22
1.5.2 正交化手续	22
1.5.3 正交化平面波方法的局限	23
1.6 赝势方法	24
1.6.1 经验赝势方法	24
1.6.2 模守恒赝势	25
2.含时密度泛函相应理论 (TD-DFT) 方法	26

参考文献.....	29
第三章 铜簇Cu_n^-和羰基铜簇Cu_nCO^- ($n=2\sim 7$)的结构与	
光谱性质的密度泛函理论研究.....	30
1.计算方法.....	30
2.结果与讨论.....	31
2.1 Cu_n^- 簇的平衡结构和碎片化通道.....	31
2.2 Cu_n^- 的电离势和静态极化率.....	34
2.3 CO解离能、 Cu_nCO^- 的静态极化率和 Cu_nCO^- 的平衡结构.....	35
3.结 论.....	36
参考文献.....	37
第四章 氢分子在Pd_6团簇上的吸附与活化的密度泛函理论	
研究.....	38
1.前言.....	39
2.计算方法.....	40
3.结果与讨论.....	41
3.1 Pd_6 簇的平衡结构.....	41
3.2 H_2 在 Pd_6 团簇上的吸附.....	42
3.2.1 H_2 在 $\text{Pd}_6(T)$ 团簇上的吸附.....	42
3.2.2 H_2 在 $\text{Pd}_6(S)$ 团簇上的吸附.....	44
3.3 单分子 H_2 在 Pd_6 上的活化解离.....	47
3.3.1 单分子 H_2 在三重态 Pd_6 上的活化解离.....	47
3.3.2 单分子 H_2 在单重态 Pd_6 上的活化解离.....	48
3.4 多个氢分子在 Pd_6 团簇上的吸附与活化过程.....	49
3.4.1 多个氢分子在 $\text{Pd}_6(T)$ 团簇上的吸附与活化过程.....	49
3.4.2 多个氢分子在 $\text{Pd}_6(S)$ 团簇上的吸附与活化过程.....	53
4.结 论.....	54

参考文献.....	57
第五章 Pd_6CO_n ($n=1\sim6$) 簇的密度泛函理论研究.....	58
1.前言.....	58
2.计算方法.....	59
3.结果与讨论.....	60
3.1 $\text{Pd}_6(\text{CO})_n$ 的平衡结构和CO的吸附热.....	60
3.2 Pd_6CO 的电荷集居和静态极化率.....	62
4.结 论.....	66
参考文献.....	66
第六章 $\text{P}_{20}\text{O}_{20}$ 和 $\text{M}@\text{P}_{20}\text{O}_{20}$ 笼的双电层结构与稳定性的理论	
研究.....	69
1.前言.....	69
2.结果与讨论.....	70
3.结 论.....	75
参考文献.....	76
论文发表情况.....	79
致谢.....	80

铜、钯、磷团簇的理论研究

摘 要

由几个至几百个原子形成的过渡金属团簇，具有不同于原子和固体的许多物理和化学特性，在光、电、磁等功能材料和新催化材料等研究领域有着广泛的应用前景。开展相关的理论研究，有助于阐明金属团簇特殊性质的结构效应，总结簇表面化学反应规律。

本文应用密度泛函理论，研究了铜、钯团簇的结构与稳定性，及其簇表面与小分子间的相互作用与反应机理；探讨了 $P_{20}O_{20}$ 和 $M@P_{20}O_{20}$ 笼的特殊双电层结构及其性质。主要工作包括以下四个部分：

(1) 应用相对论有效核势密度泛函理论计算，研究了 Cu_n^- 和 Cu_nCO^- ($n=2-7$)簇的平衡几何构型、稳定性、主要碎片化模式、CO吸附能及其团簇的光谱性质。计算结果表明，奇数簇 Cu_n^- 的电离势比其相邻偶数簇 Cu_n^- 的电离势大；奇数的 Cu_5CO^- 簇有最大的CO解离能。奇数铜簇阴离子相对较高的稳定性与近似浆汁模型的8电子闭壳层效应一致。计算得到的 Cu_n^- 簇碎片化能量表明，较小 Cu_n^- 的优势解离通道与其包含Cu原子数目的奇偶性有关，偶数的 Cu_n^- 簇主要解离为Cu原子和 Cu_{n-1}^- ，而奇数 Cu_n^- 簇易解离成铜的二聚体 Cu_2 和 Cu_{n-2}^- 。

(2) 通过相对论有效核势密度泛函理论计算，优化了 Pd_6 , $Pd_6(H)_n$ ($n=2,4$)等簇的平衡几何结构。在B3LYP水平上，计算结果表明， Pd_6 的基态是三重态，基态几何结构为拉长的八面体，有 D_{4h} 的高对称性。计算预测吸附态 H_2 在单、三重态 Pd_6 簇上解离生成二氢化合物的能垒分别为 10.8 和 15.8 kcal/mol。同时计算结果也显示，单、三重态 Pd_6 都能够活化第二个 H_2 分子，其三重态活化第二个 H_2 分子速率控制步骤的反应活能垒介于 7-9 kcal/mol之间；单重态活化第二个 H_2 分子速率控制步骤的反应活能垒 6.3 kcal/mol。在较稳定的单态二氢化合物 $Pd_6(H)_2$ 中，H倾向与 3 个Pd相连形成面位氢，而在最稳定的三重态二氢

化合物 $\text{Pd}_6(\text{H})_2$ 和四氢化合物 $\text{Pd}_6(\text{H})_4$ 中，H倾向与2个Pd相连形成桥位氢。在所有的氢分子的配合物 $\text{Pd}_6(\text{H}_2)$ 和 $\text{Pd}_6(\text{H})_2\text{H}_2$ 中， H_2 主要作为给电子配体，从而带有少量的正电荷。

(3) 通过理论计算，我们确定了 $\text{Pd}_6(\text{CO})_n$ ($n=1-6$) 簇的基态结构，并确定了多个CO吸附于 Pd_6 表面的最佳吸附模式。计算的吸附热可以看出顶、桥、三次轴穴位化学吸附热差别不大，但其端位和桥位吸附稍占有优势；频率计算表明，不同吸附位吸附CO的伸缩振动频率存在显著差别。

(4) 应用密度泛函理论确定了 P_{20} 、 $\text{P}_{20}\text{O}_{20}$ 及其金属-磷笼团簇化合物的平衡几何结构，计算结果表明，在 $\text{P}_{20}\text{O}_{20}$ 中，由于P-O键的极性形成了双电层的网状结构（O球层带负电，P球层带正电荷），使得 Na^- 能稳定地处于笼的中心，形成稳定的 $\text{Na}^-@P_{20}\text{O}_{20}$ 。中心原子与球形双电层的强静电相互作用，使得 $\text{Na}@P_{20}\text{O}_{20}$ 有着比F原子高的亲和能。

关键词: Cu_n^- 和 Cu_nCO^- 簇; Pd_6 和 Pd_6H_4 簇; $\text{P}_{20}\text{O}_{20}$ 和 $\text{M}@P_{20}\text{O}_{20}$.

Theoretical Studies of Copper、 Palladium

and Phosphorus clusters

Abstract

The aggregates of transition-metal atoms up to several hundreds are of striking physical and chemical properties, quite different from the bulk and single transition-metal atom. They have many potential applications in optical, electrothermal, and ferromagnetic materials and advanced catalytic materials. A thorough understanding of electronic and structural aspects of these transition-metal clusters can facilitate a definitive description of the structure-functional relationship and provide a useful entry to rationalize reaction mechanisms on surface.

In the present work, we studied the structure and stability of Cu_n^- ($n=1\sim 7$) and Pd_6 clusters by the density functional theory (DFT). Interactions and reactions of transition-metal clusters with small molecules have been explored. Novel $\text{P}_{20}\text{O}_{20}$ cage and its endohedral complex $\text{Na}^+ @ \text{P}_{20}\text{O}_{20}$ have been investigated. Theoretical studies focus on following four aspects.

(1) Equilibrium geometries, stabilities, favored fragmentation channels, CO adsorption features, and spectroscopic properties of Cu_n^- and Cu_nCO^- were investigated by the DFT calculation in combination of the relativistic effective core potentials. The calculated results show that the odd-numbered copper cluster generally has a relatively higher ionization potential than the even-numbered species, and CO dissociation from the odd Cu_5CO^- requires the largest energy of 1.21eV among such copper cluster monocarbonyls. Such high stabilities of the odd copper cluster anions and Cu_5CO^- are consistent with the closed-shell effect within the jellium shell model approximation. B3LYP fragmentation energies reveal that the preferred dissociation channel of the odd-numbered copper cluster anion is the loss of copper dimer Cu_2 , while the loss of Cu is favored in energy for the

even-numbered copper cluster anion.

(2) Density functional calculations are used to determine structures and stabilities of Pd_6 and hydride complexes $\text{Pd}_6(\text{H})_n$ ($n=2,4$). A triplet state of Pd_6 with an elongated octahedral structure from the Jahn-Teller distort is found to be the ground state. Present calculations show that $\text{Pd}_6(\text{T})$ can activate the second H_2 molecule and the barriers for the rate-determining steps of the first H_2 and the second H_2 activation processes are *ca.*11 kcal/mol and *ca.*7-9 kcal/mol, respectively, while barriers of the rate-determining steps for the first H_2 and the second H_2 activation process on $\text{Pd}_6(\text{S})$ are 15.8 kcal/mol and 6.3 kcal/mol, respectively. Chemisorbed hydrogen atoms prefer to bridge the Pd-Pd bonds in the most stable triplet hydride complexes $\text{Pd}_6(\text{H})_n$ ($n=2,4$)(**T**), while in the most stable singlet hydride complex $\text{Pd}_6(\text{H})_2$ (**S**), chemisorbed hydrogen atoms prefer to bind the Pd_3 facet of Pd_6 . In all dihydrogen complexes, the H_2 -ligand behaves as donor in the molecular bonding between H_2 and Pd_6 .

(3) Adsorption of CO on Pd_6 was studied by the density functional method. The equilibrium geometries of $\text{Pd}_6(\text{CO})_n$ ($n=1\sim6$) and the favored adsorption sites of CO on Pd_6 were determined by B3LYP calculations. The calculated results show that the adsorption-energy differences are very small among on-top, two-fold bridge, and 3-fold hollow sites. The harmonic vibrational frequency of adsorbed CO strongly depends on the CO adsorbed site at the B3LYP level.

(4) Density functional calculations are used to determine structures and stabilities of cages P_{20} and $\text{P}_{20}\text{O}_{20}$ and their endohedral complexes $\text{Na}@\text{P}_{20}$, $\text{Na}^+@\text{P}_{20}$, $\text{Na}@\text{P}_{20}\text{O}_{20}$, and $\text{Na}^-@\text{P}_{20}\text{O}_{20}$. The electron binding energy of the endohedral complex $\text{Na}^-@\text{P}_{20}\text{O}_{20}$ is 6.39 eV, suggesting that $\text{Na}@\text{P}_{20}\text{O}_{20}$ has much higher electron affinity energy than the F atom with the largest elementary electronegativity value. Such outstanding features of the encaged Na species arise

from the electrostatic and donor-acceptor interactions between the capsulated species and the cages P_{20} with the σ -bond network and $P_{20}O_{20}$ with the spherical double electric layer.

Keywords: Cu_n^- and Cu_nCO^- clusters; Pd_6 and Pd_6H_4 clusters; $P_{20}O_{20}$ and $M@P_{20}O_{20}$.

第一章 绪 论

1. 团簇简介

原子簇 (cluster) 一词最初是 F. A. Cotton 在 1966 年提出的, 他认为原子簇是: 具有金属—金属键的多核化合物^[1]。近几年美国化学文献 (CA) 索引中对其原子簇化合物 (cluster compounds) 的标题解释为: “原子团簇化合物是含有三个或三个以上相互键合或绝大部分相互键合的金属原子的配位化合物”。事实上非金属的多面体分子, 也是含有三个或三个以上相互作用键合的, 原子不是金属原子而是非金属原子而已, 与金属原子键合的化合物相比, 它们的结构和成键方式上有着很多相似之处, 遵从相类似的规律, 应该是同一类型的化合物。此外, 没有配位体的一些具有多面体骨架的分子, 也有与金属原子团簇化合物相类似的性质, 亦应属于这一类分子。因此, 上述定义只是对金属原子团簇化合物的一般解释。为了把众多的具有多面体骨架的分子用统一的观点来研究, 我国的徐光宪教授把原子簇定义为 “以三个或三个以上有限原子直接键合组成多面体或缺顶点多面体骨架为特征的分子或离子”^[2], 且按照原子簇所含元素的差异, 可以将数目众多的原子簇分成: 过渡金属原子簇、主族原子簇、二元团簇、多元团簇等。

团簇是介于气态原子或分子与凝聚态之间的一种新的形态, 故 G. D. Stein 称之为 “物质的第五态^[3]”, 所以研究不同尺寸团簇的物理和化学性质, 可以清楚的了解物质是怎样由微观状态过渡到宏观状态的, 这无论在理论上还是在实践上都是有意义的。现已发现原子簇具有许多既不同于单个原子或分子, 也不同于凝聚态的特殊性质; 它的合成方法、化学性质、构型和成键方式上也有其独特性, 更特别的是它们所具有的特殊催化性、生物活性和超导性质都是其它类型化合物难比拟的^[4-6], 所以团簇的研究引起实验和理论科学家们的极大关注; 通过对这些化合物或者单质的结构及其性质的研究, 不仅可以丰富已知化合物和单质的类型和化学键知识, 而且可以促进络合催化机理和非低温超导理论研究方面的长足发展。此外, 有些原子团簇和单质可以作为

合成具有特殊性质的复合材料的单体，而引起材料科学家们的广泛关注^[7-9]。

虽然，第一个原子团簇化合物—陆森黑盐 $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ 是Roussin在 1858 年合成，但其微观结构却是在过来一百年后 1958 年才被确定^[10]，所以说对原子簇的研究由于其合成和结构特殊性而存在一些难题，也因此使其成为当代化学研究中最为活跃的领域之一。团簇的研究存在两项主要困难，其一是：团簇往往只能在特定的条件下存在，实验表征存在一定的困难。其二是：实验上产生团簇的种类、成分复杂，难于分离和开展深入的研究。近年来，由于实验技术的发展，使得不同大小尺寸团簇的制备和性质分析变得容易，这些方法包括离子溅射、激光蒸发、超音速气流膨胀、激光诱导化学气相沉积和化学蒸发凝聚等方法^[11]。

在团簇研究过程中，两个里程碑的研究工作是：1984 年Knight等人发现超声膨胀产生了碱金属钠团簇的质谱具有电子壳层结构的幻数特征^[12]；1985 年Kroto、Smalley等人用时间飞行质谱方法在激光轰击石墨蒸汽中发现了含量最高额的高碳团簇分子 C_{60} ，并建议它为足球状几何结构^[13]。 C_{60} 的发现从而开创了碳笼化学乃至整个碳簇科学的研究，具有里程碑性质的重大科学意义。这一发现也因此荣获了 1996 年诺贝尔化学奖。

最近美国Castleman研究团体用等离子体反应器研究金属和碳氢化合物的反应时，得到了一类新型的金属—碳笼 M_8C_{12} ($\text{M}=\text{Ti}$ 、 V)^[14-15]，并命名为Metallo—Carbohedreness (Met—Cars)，我们译为金属碳笼，其它金属的金属碳笼 (Met—Cars) M_8C_{12} ($\text{M}=\text{Zr}$ 、 Hf 、 Cr 、 Mo 、 Fe 等)也相继被发现^[16-21]，而且不只是在脱氢反应，在用激光直接气化金属和石墨粉或用金属碳化物(如TiC或ZrC)直接激光蒸发均可得到 (Met—Cars) M_8C_{12} ^[22-23]。不久，实验上还得到了同时含有不同种金属的双金属碳笼 ($\text{M}_m\text{N}_n\text{C}_{12}$, $n+m=8$)^[24-28]。Met—Cars还可以以 M_8C_{12} 为基元继续生长成多笼结构，即纳米晶体^[29]。Met—Cars

这一类金属—碳笼有多姿多采的物理、化学性质，而被认为是继碳笼（Fullerenes）发现和宏观量合成以来^[30]，团簇化学的重大突破，而且在新型电子材料、催化剂、磁性材料等领域有广阔的应用前景^[31-32]。

2 团簇的基本性质

2.1 幻数和电子壳层结构

在团簇的质谱分析中，人们发现含有某些特殊原子个数的团簇的强度呈现峰值，表明特别稳定，称为“幻数”。团簇的幻数序列有两类：一类是位置序起主要的作用的Mackay壳层，最为典型的实验结构是超声喷注产生Xe_n团簇的质谱分布，在n=13、19、55 和 147 等处呈峰值^[33]；另一类是电子序起主要的作用的电子壳层结构，这种现象在金属团簇，特别是碱金属团簇种最为明显^[34-37]，如Na_n团簇在n=2、4、20、34、40、56 等处为幻数^[38]。对于金属团簇，超壳层结构（supershell structure）也已被发现。其实对大多数团簇，位置序和电子序共同作用，在团簇数目较小时，电子序起主要作用，团簇较大时则位置序起着主要作用。

2.2 非金属—金属转变

团簇科学的一个基本问题是：分立的原子能级是如何发展成为固体能带的。人们在研究中发现小尺寸金属团簇的键合往往具有一定的共价键特征，随着尺寸的增加，出现非金属向金属特性的转变。IIA族及IIB族的金属可以观察到比较明显的非金属到金属的转变。典型的例子是Hg团簇，理论和实验都证实了 在 n=20—70 范围内发生了金属—非金属的转变^[39-42]。

2.3 磁性质

过渡金属小颗粒的“异常”磁性质一直都是人们追逐的焦点^[43]，因为对

有限原子体系磁行为的研究不仅有助于我们理解磁现象的本质，而且可以为金属团簇的磁性微粒在磁记录材料、软磁材料等方面的应用提供依据。人们发现，磁性材料（Fe、Co、Ni）团簇（含几十到几百个原子）的平均单原子磁矩高于相应块体磁矩^[44-49]。并随着原子数的增加逐渐减小至块体值。其原因可以简单的理解为小体系多数格点的d电子局域态密度的增加^[50-51]。更为有意思的是，已有的研究表明，某些非磁性元素（如Rh、V、Cr等）构成的团簇中（至少几十个原子）出现了磁矩^[52-55]。是什么原因导致了小尺寸下非磁性材料具有磁性，而为什么又会随尺寸的增大磁性消失呢？这至今是一个有待进一步解决的问题。

2.4 光学性质

光学性质不仅可以提供团簇基态几何结构和电子性质的有关信息，而且能够反映团簇的激发态性质，因此引起了人们的广泛关注。对于金属团簇，光学性质最为突出的特征是团簇内部价电子在外场下的集体振荡，即表面等离子共振^[56]。目前，对于碱金属团簇和Ag团簇的光学性质已经进行了较为系统的实验和理论研究，发现随团簇尺寸的减小，碱金属和贵金属团簇可见光吸收的共振频率分别发生红移和蓝移^[57-60]。

除了上面列出的团簇性质以外，金属团簇还在表面活性^[61]、电导行为^[62]、热力学等方面表现出奇特的性质，这些性质大部分最终是由团簇的结构和电子组态决定。因此团簇研究的一个最为重要的问题可以归结为：确定一定条件下团簇的几何构型（原子结构）和电子组态。

3. 目前团簇研究的主要方向

团簇科学的研究对象非常广泛，例如富勒烯（fullerene）和碳纳米管在内的碳原子团簇、金属碳烯、金属原子团簇、金属氧化物团簇、非金属原子团

簇、稀有气体原子组成的 van der Waals 团簇和氢键团簇等。研究的内容包括团簇的结构、光谱、反应性、衍生物等，现在主要研究方向包括：

1. 团簇最低能量结构的搜寻、生长模式。探讨在由原子、分子向固体演化的过程中，团簇的结构如何随着原子数目而变化？多大尺寸的团簇已经具有类似块体的晶格结构？不同类型团簇的原子键合怎样？
2. 尺寸效应和限域效应。自由团簇的各种物理（热、电磁、光学性质）和化学性质与团簇尺寸、结构的关联，是几何因素还是电子效应从根本上决定着团簇的性质？
3. 团簇与表面的相互作用。主要研究支撑团簇在表面的扩散、吸附及动力学行为，这与团簇在实际中的应用直接关联。
4. 混合团簇的结构和性质的研究。这对工业上的应用如做润滑剂等十分重要，而且合金团簇相对单组分的团簇要稳定的多。
5. 团簇光谱性质。团簇对外加光场的响应如何随团簇的尺寸、结构变化、团簇中的电子能级间跃迁是怎样演变为集体激发？不同类型金属团簇的光吸收谱的峰位和峰宽将如何随尺寸变化？其物理机制如何？
6. 金属芳香族。预言、发现和利用小尺寸体系可能的特殊性质、如实验和理论上都发现了具有特殊稳定性的全金属芳香族分子（All-metal Aromatic Molecules）： MAI_4^{-1} （ $M=Li,Na,Cu$ ）^[63-65]。
7. 电子输运性质。以团簇为基元构成团簇纳米聚合材料以及纳米电子学和分子电子装置。目前的研究主要集中在基态的电子电导特性方面^[66-69]。

化学家在团簇成键性质的研究方面，也获得了较大进展。如对团簇体系的一阶和二阶 Jahn-Teller 效应，多面体团簇骨架电子对计算规则(Wade 规则)，富勒烯的孤立五边形规则(IPR)，以及近似浆汁壳层模型(Jellium shell model)

等。

4. 本论文拟开展的研究工作

- (1) 应用相对论有效核势密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 计算方法, 确定 Cu_n^- 和 Cu_nCO^- ($n=2-7$) 簇的基态结构、光谱性质、碎片化性质和CO吸附行为。探索铜原子簇的成键规律和其性质的关系。
- (2) 利用密度泛函理论中的B3LYP泛函, 对 Pd_6 各种平衡几何结构及其振动频率进行计算, 并预测出 Pd_6 簇的基态结构。研究单个 H_2 在单、三重势能面 Pd_6 团簇上的吸附和活化过程; 多个 H_2 在单、三重态 Pd_6 上的活化的机理也将被初步探讨。
- (3) 应用DFT/B3LYP方法, 确定 $\text{Pd}_6(\text{CO})_n$ ($n=1-6$) 簇的基态结构, 研究CO在基态 Pd_6 上的吸附行为, 找出CO的最佳吸附模式。
- (4) 应用DFT/B3LYP方法, 确定 P_{20} 和 $\text{P}_{20}\text{O}_{20}$ 及其金属-磷笼复合团簇化合物的平衡态几何结构, 解析 $\text{M}@\text{P}_{20}\text{O}_{20}$ 的稳定性, 研究中心离子与笼 P_{20} 和 $\text{P}_{20}\text{O}_{20}$ 的相互作用, 探讨笼对笼中心金属的电离势和亲和能的影响和它们的成键性质。

参考文献:

- [1] F. A. Cotton, Transition-metal compounds containing clusters of metal atoms, Quarterly Review, Chemistry Society, 1966, 20, 389.
- [2] 徐光宪, 原子团簇与有关分子得结构规则(I), 高等学校化学学报, 1982, 3 (专利), 114.
- [3] G. D. Stein, Phys, Tech. 1979, 17, 503.
- [4] G. A. Somorjai, Y. G. Borodko, Catal. Lett., 2001, 76, 1-5.

- [5] 王振旅, 马红超, 朱万春, 高等学校化学学报, 2002, 23(11), 2163-2165。
- [6] 纪小会, 王连英, 张昕彤, 高等学校化学学报, 2002, 23(12), 2357-2359。
- [7] F. A. Cotton, G. Wilkinso, *Advanced Inorganic Chemsitry*, 4th ed. New York; Wiley, 1980.
- [8] W. L. Jolly, *Modern Inorganic Chemsitry*, New York: Mc-Graw-Hill, 1984
- [9] B. F. G. Johnson, *Transition Metal Cluster*, John Willey&Sons Ltd., 1980
- [10] 冉新权, 现代无机化学选论, 西北大学出版社, 1993, 225。
- [11] A. V. Eletskii and B. M. Smirnov, *Sov. Phys. USP*, 32, 763(1989)
- [12] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou and M. L. Cohen, *Phys Rev. Lett.* 52, 2141(1984)
- [13] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smallery *Nature(London)* 318, 162(1985).
- [14] B. C. Guo, S. Wei, J. Purnell, A. W. Castleman, Jr, *Science*, 1992, 256, 818.
- [15] S. Wei, B. C. Guo, J. Purnell, S. Buzza, A. W. Castleman, Jr, *Science*, 1992, 256, 818.
- [16] S. Wei, B. C. Guo, J. Purnell, S. Buzza, A. W. Castleman, Jr, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 4166.
- [17] Z. Y. Chen, B. C. Guo, B. D. May, S. F. Cartier, A. W. Castleman, Jr., *Chem, Phys. Lett.*, 1992, 198, 118.
- [18] J. S. Phigrim, M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 4395.
- [19] J. S. Phigrim, M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 6985.
- [20] B. C. Guo, K. P. Kerns, A. W. Castleman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 7415
- [21] S. F. Cartier, Z. Y. Chen G. T. Walder, A. W. Castleman, Jr., *Science*, 1993, 260, 195.
- [22] S. F. Cartier, B. D. May, A. W. Castleman, Jr., *Chem. Phys. Lett.*,

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