

• 研究论文 •

PAMAM 树形分子与 Cd^{2+} 的配位作用研究及 CdS/PAMAM 纳米复合材料的制备与表征

丛日敏 罗运军* 李国平 谭惠民

(北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081)

摘要 CdS 半导体纳米簇具有独特的光、电性能, 如何制备均匀分散的、能够稳定存在的 CdS 纳米簇是目前的研究热点之一. 以聚酰胺-胺(PAMAM)树形分子为模板, 原位合成了 CdS 纳米簇. 首先用 UV-Vis 分光光度法研究了与树形分子的配位机理, 得出 G4.5 和 G5.0 的平均饱和配位数分别为 16 和 34, 并发现在 G4.5PAMAM 树形分子中 Cd^{2+} 主要与最外层叔胺基配位, 在 G5.0PAMAM 树形分子中 Cd^{2+} 主要与最外层伯胺基配位. 酯端基的 G4.5 的模板作用要明显优于胺端基的 G5.0. 通过改变 Cd^{2+} 与 G4.5 树形分子的摩尔比可以得到不同粒径的 CdS 纳米簇. 溶液的 pH 值对 CdS 纳米簇影响很大, pH 在 7.0 左右制备的 CdS 纳米簇粒径小而均匀, 且溶液稳定性高. 用 UV-Vis 分光光度计和 TEM 对 CdS 纳米簇的大小和形貌进行了表征. 结果表明 TEM 观测 CdS 纳米簇的粒径要大于用 Brus 公式的估算值.

关键词 硫化镉纳米簇; PAMAM 树形分子; 模板; 树形分子纳米复合材料

Study on the Complexes between PAMAM Dendrimer and Cd^{2+} and the Preparation of CdS/PAMAM Dendrimer Nanocomposite

CONG, Ri-Min LUO, Yun-Jun* LI, Guo-Ping TAN, Hui-Min

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract The complexation between PAMAM dendrimers and Cd^{2+} was studied by titrating PAMAM dendrimers with dilute cadmium acetate methanol solution under the monitoring of UV-Vis spectrophotometry. The results showed that the average number of Cd^{2+} complexed with a PAMAM dendrimer is 34 for a primary amine-terminated G5.0 dendrimer and 16 for an ester-terminated G4.5 dendrimer. A series of CdS/PAMAM dendrimer nanocomposites of different diameters were prepared by leading H_2S into the methanol solution of Cd^{2+} /PAMAM complexes with different Cd^{2+} /PAMAM ratio. The gained CdS/PAMAM dendrimer nanocomposites were characterized by UV-Vis spectrophotometry and TEM. The study implied that G4.5 PAMAM dendrimers were better templates. The stability, diameter and dispersion of the CdS clusters were affected remarkably by the changes of the ratio of Cd^{2+} to G4.5 PAMAM dendrimer and pH of the solution. The results showed that in neutral solution the stability and the dispersion of CdS/PAMAM dendrimer nanocomposites were better and the diameters were smaller.

Keywords CdS cluster; PAMAM dendrimer; template; dendrimer nanocomposite

II~VI 族半导体纳米簇由于量子尺寸效应而具有优异的光学性能, 不但在光电子器件方面有重要的应用

价值, 而且是 21 世纪最有潜力的发光和检测材料之一. 其中 CdS 纳米簇的制备和应用一直是纳米半导体领域

* E-mail: yjluo@bit.edu.cn

Received July 16, 2004; revised and accepted November 15, 2004.

教育部跨世纪优秀人才培养计划基金资助项目.

的研究热点^[1-5]. CdS 纳米簇的光学性质不但受其颗粒大小的制约, 还受到其尺寸分布、颗粒形状及稳定性能等因素的影响, 为此制备形状及尺寸均一、性能稳定的 CdS 纳米簇是促进其实际应用的关键环节. 以树形分子作为模板来制备纳米粒子是近几年新兴的研究领域^[6]. 研究表明, 高代数的 PAMAM 树形分子具有三维对称的球形结构, 且分散系数接近 1, 分子内存在可容纳纳米粒子的空腔, 分子外面携带大量活性的官能团, 既可以束缚纳米粒子, 又能够实现量子点在水中的溶解, 增加其生物相容性, 还可以携带量子点对其它物质进行标记, 或者直接用于纳米簇的组装. 因此, 选用树形分子作为模板来制备 CdS 纳米簇, 得到 CdS 纳米簇/树形分子这一新型的纳米复合材料, 具有广阔的应用前景. 本文详细地研究了 PAMAM 树形分子的配位作用, 并以 PAMAM 树形分子为模板制备了 CdS 纳米簇.

1 实验部分

1.1 原料

乙酸镉、无水甲醇、乙二胺、丙烯酸甲酯、硫化亚铁、硫酸等药品均为市售分析纯, 直接使用. 硫化氢用硫化亚铁与硫酸反应制备. PAMAM 树形分子参照文献 [7] 自制.

1.2 PAMAM 树形分子与 Cd²⁺ 配位作用研究

用甲醇配制浓度为 1×10^{-5} mol/L 的 PAMAM 树形分子稀溶液, 用浓度为 0.01 mol/L 的乙酸镉甲醇溶液进行滴定, 用 UV-Vis 分光光度计测定溶液的吸光度.

1.3 CdS 纳米簇的制备

将树形分子的甲醇溶液和乙酸镉的甲醇溶液按一定比例加入三口烧瓶中, 室温下搅拌反应 48 h, 使 Cd²⁺ 与树形分子充分配位, 然后通入 H₂S 气体, 搅拌反应 1 h 制得 PAMAM 树形分子保护下的 CdS 纳米簇.

1.4 表征

用 UV-2102-PC 型 UV-Vis 分光光度计测定 Cd²⁺ 与 PAMAM 树形分子的配合物在 200~400 nm 波长范围内的吸收情况, 测定 CdS/PAMAM 树形分子纳米复合粒子溶液在 200~600 nm 波长范围内的吸收. 用日立 H-700 型透射电子显微镜观察 CdS/PAMAM 树形分子纳米复合粒子形貌和尺寸.

2 结果与讨论

2.1 Cd²⁺ 与树形分子配位作用

Cd²⁺ 的典型配位数为 4, PAMAM 树形分子表面及

内部具有大量的伯胺、叔胺基团, 这些基团中 N 原子的配位场强度要大于甲醇中的氧原子, 所以树形分子能够取代 CH₃OH 与 Cd²⁺ 形成稳定的配合物, 但 G5.0, G4.5 树形分子呈球形结构, 官能团密集, 与 Cd²⁺ 配位时需要进行结构调整, 故需要较长时间才能达到配位平衡, 本实验中在室温下 48 h 即可达到配位平衡. 并且实验发现, 末端基团不同的树形分子与 Cd²⁺ 的配位原理不同, 所以充分了解 PAMAM 树形分子与 Cd²⁺ 的配位机理是制备粒径均匀, 尺寸可控的 CdS 纳米簇的前提.

2.1.1 PAMAM 树形分子的平均饱和和配位数

如图 1 所示, 用紫外-可见分光光度法测得了不同 Cd²⁺:PAMAM 摩尔比时 Cd²⁺/PAMAM 配合物吸收强度光谱. 从图 1 中看出, 当 Cd²⁺:PAMAM 小于 16 时, Cd²⁺/G4.5 吸光强度增加很快, 超过 16 以后, 吸光强度增加甚微, 说明已达配位平衡, 从两部分曲线外推得到 G4.5 的平均饱和配比为 16, 同样, 得到 G5.0 的平均饱和配比为 34. 而实际的平均饱和配位数要略小于这些数值. 二者平均饱和配位数的明显不同是由其端基不同导致的, 在 2.1.2 中对其原因进行了分析.

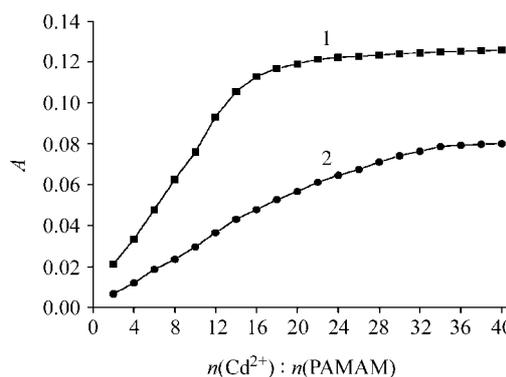


图 1 Cd²⁺ 与 PAMAM 摩尔比与 Cd²⁺/PAMAM 吸收强度关系 [Cd²⁺/G4.5 (1), Cd²⁺/G5.0 (2)]

Figure 1 Absorbance intensity of Cd²⁺/PAMAM complexes at different molar ratio of Cd²⁺ to G4.5 (curve 1) and G5.0 (curve 2)

2.1.2 末端基团对 Cd²⁺/PAMAM 配合物吸收光谱的影响

如图 2 所示, 0.01 mol/L 乙酸镉的甲醇溶液在 250 nm 以后的紫外区及可见光区吸收甚微, 1×10^{-5} mol/L 的 PAMAM 甲醇溶液在 250 nm 以后的紫外区及可见光区的吸收也是很弱的. 在 Cd²⁺ 与 PAMAM 树形分子配位后, 出现了较强的 Cd²⁺/PAMAM 配合物吸收峰, 这是 PAMAM 树形分子中, N 原子的孤对电子吸收了能量较高紫外光, 发生了配体-金属离子间的电子转移跃迁 (LMCT) 而出现的吸收峰. 当 Cd²⁺ 与 PAMAM 摩尔比为 20 时, Cd²⁺/G5.0 和 Cd²⁺/G4.5 的最大吸收波长分别为 280 和 275 nm; 当 Cd²⁺ 与 PAMAM 摩尔比为 40 时,

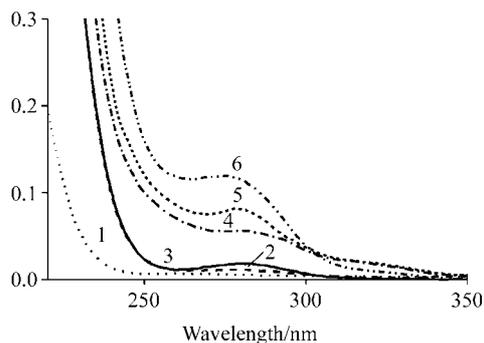


图2 乙酸镉(1), G5.0 (2), G4.5 (3), Cd^{2+} /G5.0 配合物(Cd^{2+} : G5.0=20) (4), Cd^{2+} /G5.0 配合物(Cd^{2+} : G5.0=40) (5), Cd^{2+} /G4.5 配合物(Cd^{2+} : G4.5=20) (6)的 UV-Vis 吸收光谱图

Figure 2 UV-Vis spectra of PAMAM, cadmium acetate and Cd^{2+} /PAMAM complexes in methanol solution: $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (curve 1), G5.0 (curve 2), G4.5 (curve 3), Cd^{2+} /G5.0 (Cd^{2+} : G5.0=20) (curve 4), Cd^{2+} /G5.0 (Cd^{2+} : G5.0=40) (curve 5), Cd^{2+} /G4.5 (Cd^{2+} : G4.5=20) (curve 6)

Cd^{2+} /G4.5 的吸收强度增加极小, 最大吸收波长不变; 而 Cd^{2+} /G5.0 的吸收强度明显增大, 并且最大吸收波长蓝移至 278 nm.

这是因为, 虽然 G5.0- NH_2 和 G4.5- COOCH_3 树形分子端基数同为 64, 但各基团与 Cd^{2+} 的配位能力不同, 一般遵循如下规律^[8]:



所以, 在基团的配位能力和空间位阻的共同作用下, Cd^{2+} 优先与 G5.0 的最外层伯胺基配位, 然后才与最外层叔胺基及内部叔胺基配位; 而在 G4.5 中, 由于最外层的叔胺基空间位阻最小, Cd^{2+} 则优先与其配位, 位能最低, 然后才与其内部叔胺基配位. 树形分子次外层的叔胺基、酰胺基等基团的配位能力较弱, 并且由于要克服较大的空间位阻, 所以实际配位的 Cd^{2+} 较少. 测得的 G5.0 的平均配位数小于 34, G4.5 的平均配位数小于 16 也进一步验证了这个推断. 当 Cd^{2+} 与 PAMAM 摩尔比为 20 时, 尚未达到 G5.0 的饱和和配位数, Cd^{2+} 主要与 G5.0 最外层的伯胺基配位. 而 G4.5 与 Cd^{2+} 配位已经达到饱和, Cd^{2+} 主要与最外层叔胺基配位. 由于伯胺基团的碱性大于叔胺基团, 伯胺基团失去电子的能力也大于叔胺基团, 相应地伯胺基团中氮原子的电子发生 LMCT 跃迁时所吸收的光子能量要小于叔胺基团中氮原子电子跃迁所吸收的光子能量, 故而 G5.0 的配位峰与 G4.5 相比有较小红移. 当 Cd^{2+} 与 PAMAM 摩尔比为 40 时, Cd^{2+} 与 G5.0 外层伯胺基配位也达到饱和, 有部分 Cd^{2+} 与 G5.0 分子中叔胺基团配位, 所以此时 Cd^{2+} /G5.0 吸光曲线与未配位饱和时吸光曲线相比发生轻微蓝移.

2.2 CdS 纳米簇的制备

2.2.1 PAMAM 树形分子端基的影响

以 PAMAM 树形分子为模板制备 CdS 纳米簇的过程可用图 3 表示:

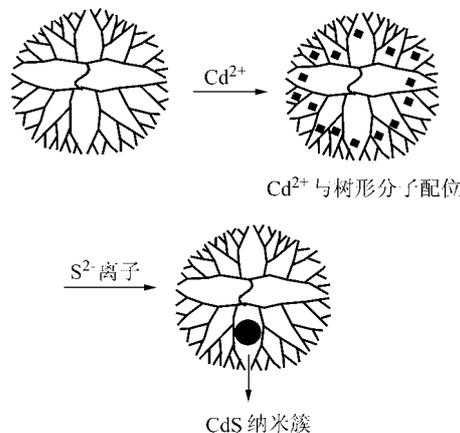


图3 用树形分子为模板制备硫化镉纳米簇示意图

Figure 3 Scheme of preparing CdS clusters within PAMAM dendrimer templates

在溶液的 pH 值为 7.0 的中性条件下, 使 Cd^{2+} 与 PAMAM 树形分子充分配位后, 室温下通入 H_2S 气体, 以 G4.5PAMAM 树形分子为模板制备的纳米复合粒子溶液为无色透明, 室温下可以稳定存在数月. 以 G5.0PAMAM 树形分子为模板制备的纳米复合粒子溶液为亮黄色澄清透明溶液, 室温下可在数周内保持稳定. 在 UV-Vis 吸收谱图上出现新的宽带吸收峰, 表明 CdS 纳米簇已经生成. 如图 4 所示.

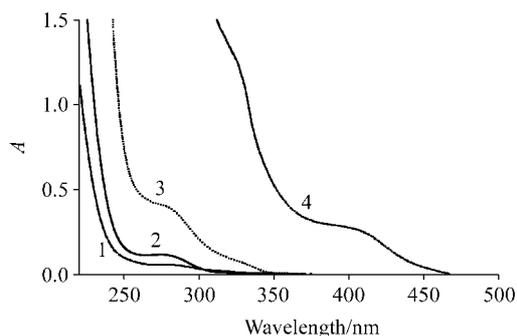


图4 不同端基树形分子为模板制备的 CdS 纳米簇的 UV-Vis 吸收光谱图 [Cd^{2+} /G5.0 (1), Cd^{2+} /G4.5 (2), CdS/G5.0 (3), CdS/G4.5 (4)]

Figure 4 UV-Vis spectra of Cd^{2+} /G5.0 complexes (curve 1), Cd^{2+} /G4.5 complexes (curve 2), CdS clusters prepared with G4.5 (curve 3), and G5.0 (curve 4) templates

从图 4 可以看出以 G4.5 和 G5.0PAMAM 树形分子为模板制得的 CdS 纳米簇的起始吸收波长分别为 346

nm 和 465 nm, 利用 Brus 等^[9,10]提出的吸收带隙与粒子半径间的关系式可以粗略估算 CdS 纳米簇的大小:

$$E_{(R)}^* = E_g + \frac{h^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.86e^2}{\epsilon R} + \text{小项}$$

式中 $E_{(R)}^*$ 为激发态的能量, 大小与粒径有关; E_g 为半导体块体材料的能隙; R 为纳米颗粒的半径, m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量; ϵ 为介电常数. 粗略估算两种纳米簇的大小分别为 2.3 nm 和 5 nm.

图 5(a)和图 5(b)给出了分别以 G4.5 和 G5.0 PAMAM 树形分子为模板制备的 CdS 纳米簇的透射电镜照片. 可以看出, 以 G4.5 PAMAM 树形分子为模板制得的 CdS 纳米颗粒呈规则球形, 大小均匀, 平均粒径约为 4.5 nm, 接近单个 G4.5 PAMAM 树形分子的粒径, 证明此时树形分子主要起内模板作用, Cd^{2+} 主要在树形分子内部配位, 生成的 CdS 分子在聚集长大的过程中受到树形分子内纳米空腔的制约, 使 CdS 簇粒径小而均匀. 在中性条件下, G5.0 PAMAM 树形分子末端伯胺基部分质子化, 此时, G5.0 PAMAM 树形分子同时起到内、外模板的作用, Cd^{2+} 同时在树形分子内、外配位, 存在 Cd^{2+} 同时与多个树形分子配位的情况, 不能有效限制 CdS 粒子的长大, 使生成的 CdS 颗粒较大, 平均粒径约为 20 nm, 分布不均匀. 可见, G4.5 的模板作用明显优于 G5.0, 用 G4.5 树

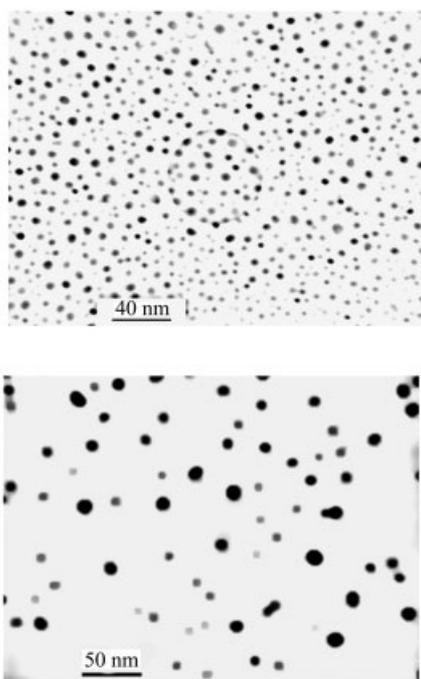


图 5 CdS/G4.5 纳米复合粒子(a)和 CdS/G5.0 纳米复合粒子(b)的 TEM 照片

Figure 5 TEM images of CdS/G4.5 PAMAM nano-composites (a) and CdS/G5.0 PAMAM nano-composites (b)

形分子为模板能够制备小而均匀的 CdS 纳米簇, 并且通过改变 Cd^{2+} 与 G4.5 的比例, 可以控制 CdS 纳米簇的尺寸.

通过透射电镜观察到的 CdS 簇粒径均大于用 Brus 公式估算的 CdS 簇尺寸, 这是因为 Brus 公式计算的是 CdS 纳米簇的尺寸, 而 TEM 观察的是外围包覆了树形分子的 CdS 簇/PAMAM 树形分子的纳米复合粒子的尺寸, 所以要比 Brus 公式估算值大. 这也与 Brus 公式的精确度和 TEM 的分辨率有关.

2.2.2 Cd^{2+} 与 PAMAM 树形分子摩尔比对 CdS 纳米簇的影响

通过实验研究了以 G4.5 树形分子为模板时, G4.5 适宜的浓度为 5×10^{-5} mol/L. 在室温、pH=7 时, Cd^{2+} 与 PAMAM 树形分子摩尔比对 CdS 纳米簇的影响很大, 如图 6 所示.

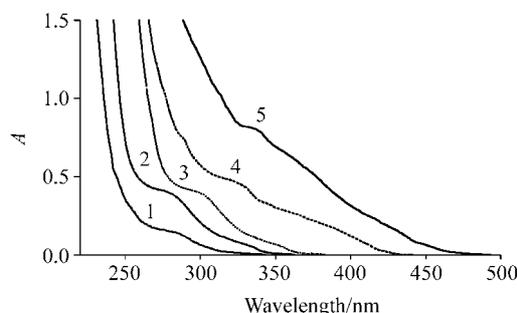


图 6 Cd^{2+} 与 PAMAM 摩尔比分别为 0.1 : 1 (1), 0.5 : 1 (2), 1 : 1 (3), 5 : 1 (4), 10 : 1 (5) 时制备的 CdS 纳米簇的 UV-Vis 吸收光谱图

Figure 6 UV-Vis spectra of CdS clusters when the molar ratio of Cd^{2+} to dendrimers are 0.1 : 1 (curve 1), 0.5 : 1 (curve 2), 1 : 1 (curve 3), 5 : 1 (curve 4) and 10 : 1 (curve 5)

从图 6 可以看出随 Cd^{2+} 与 G4.5 摩尔比降低, CdS 纳米簇的吸收曲线依次蓝移, 各摩尔比时的起始吸收波长及 Brus 公式估算粒径如表 1 所示.

从表 1 看出, 随 Cd^{2+} 与 G4.5 摩尔比降低, 制备的 CdS 纳米簇溶液从透明的亮黄绿色变为无色, 粒径逐渐减小, 尺寸分布渐趋均匀. 当 Cd^{2+} 与 G4.5 摩尔比为 20 时, 大于 G4.5 的平均饱和和配位数 16, 过量的 Cd^{2+} 不能受到模板作用的有效限制, 导致平均粒径较大, 且大小不均, 分布较宽; 当 Cd^{2+} 与 G4.5 摩尔比小于平均饱和和配位数后, Cd^{2+} 基本上都在 G4.5 内部配位, G4.5 树形分子有效限制了 CdS 纳米簇的生长, 使生成的 CdS 纳米粒子小而均匀. 因此可以通过改变 Cd^{2+} 与 G4.5 摩尔比来精确控制 CdS 纳米粒子的大小.

2.2.3 pH 值的影响

在 G4.5 浓度为 5×10^{-5} mol/L, Cd^{2+} 与 G4.5 摩尔比

表 1 Cd^{2+} 与 G4.5 不同摩尔比时的 CdS 纳米簇
Table 1 CdS cluster in different molar ratio of Cd^{2+} to dendrimer

编号	Cd^{2+} :G4.5 (摩尔比)	起始吸收波长/nm	半径(Brus 公式, nm)	半径(TEM, nm)	粒径分布	溶液颜色
1	20	478	5.4	25	大小不均, 分布较宽	亮黄绿色透明
2	10	430	3.7	12	比较均匀	淡绿色透明
3	2	372	2.6	7	均匀	无色透明
4	0.5	346	2.3	4.5	均匀	无色透明
5	0.1	334	2.1	4.0	稀疏, 均匀	无色透明

为 0.5, 在不同的 pH 下以 G4.5 为模板制备 CdS 纳米簇, 得到 pH 对 CdS 纳米簇的吸收光谱的影响如图 7 所示。

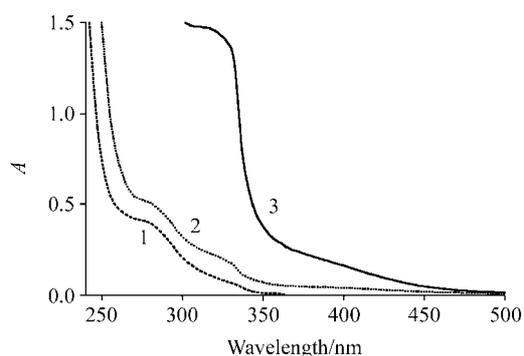


图 7 pH 为 7.01 (1), 3.70 (2), 9.02 (3) 时 CdS 纳米簇的 UV-Vis 吸收光谱图

Figure 7 UV-Vis spectra of CdS cluster when solution pH are 7.01 (curve 1), 3.70 (curve 2) and 9.02 (curve 3)

当 $\text{pH}=9.02$ 时, 起始吸收波长为 465 nm, CdS 粒子尺寸分布较大, 溶液为透明的亮黄绿色, 室温静置 12 h 出现沉淀. 这是因为在碱性条件下, G4.5PAMAM 树形分子的末端基团发生了皂化反应, 导致大部分 Cd^{2+} 通过静电吸附在树形分子表面, 生成的 CdS 粒子不断聚集长大, 稳定性下降.

当 $\text{pH}=3.70$ 时, 生成的 CdS/PAMAM 纳米复合粒子溶液为近似无色, 放置 24 h 后变为淡黄绿色, 2 d 后出现沉淀. 这是因为 $\text{pH}=3.70$ 时, G4.5PAMAM 树形分子的叔胺基团大部分质子化^[11], 树形分子的配位能力下降, Cd^{2+} 部分游离在溶液中, 树形分子不能有效限制 CdS 纳米簇聚集, 溶液稳定性下降.

当 pH 在 6~8 范围内时, G4.5PAMAM 树形分子能充分发挥其模板作用, 生成的 CdS 纳米簇小而均匀, 可稳定存放数月.

3 结论

1. PAMAM 树形分子末端基团不同, 与 Cd^{2+} 配位机理不同. 对 PAMAM G5.0 的树形分子, Cd^{2+} 主要与最外

层伯胺基配位, 有少量与最外层叔胺基配位, G5.0 对 Cd^{2+} 的平均饱和配位数为 34; 对 PAMAM G4.5 的树形分子, Cd^{2+} 主要与最外层的叔胺基配位, 平均饱和配位数为 16.

2. PAMAM 树形分子通过配位和空间限域起到模板作用. 在树形分子浓度为 5×10^{-5} mol/L, Cd^{2+} :G4.5 摩尔比为 0.5 时, G5.0 同时起到内、外模板作用, 制备的 CdS/PAMAM 纳米复合粒子分布较宽, 平均粒径为 20 nm (TEM 测定值); 而 G4.5 起到内模板的作用, 制备的 CdS/PAMAM 纳米复合粒子尺寸均匀, 分散性好, 平均粒径为 4.5 nm (TEM 测定值), 接近于单个 G4.5 树形分子的粒径. 酯端基的 G4.5 的模板作用明显优于胺端基的 G5.0PAMAM 树形分子, 并且二者为模板制备的 CdS/PAMAM 纳米复合粒子均为规整的球形粒子.

3. 通过改变 Cd^{2+} 与 G4.5 摩尔比可以控制 CdS/PAMAM 纳米复合粒子的尺寸和分布, Cd^{2+} :G4.5 摩尔比从 20 减小至 0.1, 粒径由 25 nm 降至 4.0 nm, 粒径分布渐趋均匀. 并且当摩尔比小于 G4.5PAMAM 树形分子的平均饱和配位数 16 时, 都能得到均匀的球形 CdS/PAMAM 纳米复合粒子.

4. 溶液的 pH 值对 PAMAM 树形分子模板作用的影响很大, 从而直接影响到制备的 CdS/PAMAM 纳米复合粒子的大小和尺寸分布及产品的稳定性. 中性条件下 PAMAM 树形分子的模板作用最好.

5. 通过 UV-Vis 光谱和 TEM 都证实生成了 CdS 纳米簇, TEM 观察到的 CdS 簇粒径要大些, 是因为 Brus 公式计算的是 CdS 纳米簇的尺寸, 而 TEM 观察的是 CdS 簇/PAMAM 树形分子的纳米复合粒子的尺寸. 这也与 Brus 公式的精确度和 TEM 的分辨率有关.

References

- Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. *Nature* **1994**, *370*, 354.
- Andreas, K.; Daniel, L. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *418*(1, 2), 73.
- Smyntyno, V.; Golovanov, V.; Kaciulis, S.; Mattogno, G;

- Righini, G. *Sens. Actuators, B* **1995**, 24~25(1~3), 628.
- 4 Joseph, R.; Lakowicz, I. G.; Gregorz, P.; Catherine, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 5365.
- 5 Kelly, S.; Leo, H.; Harry, J. P.; Catherine, J. M. *Adv. Mater.* **1998**, 10(14), 1083.
- 6 Li, G.-P.; Luo, Y.-J.; Tan, H.-M. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62(12), 1158 (in Chinese).
(李国平, 罗运军, 谭惠民, 化学学报, **2004**, 62(12), 1158.)
- 7 Cui, Y.-X. *M. S. Thesis*, Beijing Institute of Technology, Beijing, **2003** (in Chinese).
(崔艳霞, 硕士论文, 北京理工大学, 北京, **2003**.)
- 8 Zhu, W.-X.; Liu, L.-M. *Middle Inorganic Chemistry*, Beijing Normal University Press, Beijing, **1993**, p. 117 (in Chinese).
(朱文祥, 刘鲁美, 中级无机化学, 北京师范大学出版社, 北京, **1993**, p. 117.)
- 9 Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 4403.
- 10 Brus, L. E. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2255.
- 11 Li, G.-P.; Luo, Y.-J.; Xu, H.-C.; Cui, Y.-X.; Tan, H.-M. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2003**, 19(11), 1212 (in Chinese).
(李国平, 罗运军, 徐厚才, 崔艳霞, 谭惠民, 无机化学学报, **2003**, 19(11), 1212.)

(A0407165 CHENG, B.; FAN, Y. Y.)