

[Review]

www.whxb.pku.edu.cn

我国理论化学 2006 年研究进展

刘亚军¹ 高飞雪² 杨俊林^{2,*}¹北京师范大学化学学院, 北京 100875; ²国家自然科学基金委员会化学科学部, 北京 100083)

摘要: 从理论方法的建立及其应用两个方面综述了 2006 年中国大陆理论化学研究工作的进展。

关键词: 理论化学; 方法; 应用

中图分类号: O641

Progress of Chinese Theoretical Chemistry in 2006

LIU Ya-Jun¹ GAO Fei-Xue² YANG Jun-Lin^{2,*}¹College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, P. R. China;²Department of Chemistry, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100083, P. R. China)

Abstract: The progress of theoretical chemistry of Chinese mainland in 2006 has been reviewed according to both the methodological developments and their applications.

Key Words: Theoretical chemistry; Method; Application

理论化学运用数学和计算技术及物理学的基本原理来研究人们感兴趣事件的性质. 理论化学涉及的范围很广, 包括孤立的小分子性质、基本化学过程动力学、有机分子的反应途径、液相中的氢键模式及生物学重要反应途径速率的预测等. 作为一种强有力的研究手段, 理论化学对实验具有指导和预测作用, 甚至允许人们在缺乏实验条件的时候研究分子体系、设计新的物质. 近些年来, 理论化学在生命体系识别和调控过程、材料功能化方面、催化机理的认识以及环境污染物的形成、转化和降解过程的研究中发挥着越来越大的作用. Utah 大学的 Simons 教授将现代理论化学划分为三个主要分支, (1) 电子结构理论: 描述电子运动并产生能量面. 分子的形状和几何构型, 分子的电子、振动和旋转能级及波函数以及这些态与电磁场的相互作用都属于电子结构理论范围. (2) 分子和化学动力学: 描述分子内和溶剂中原子的运动. 分子间的碰撞以及导致的平动、振动、转动和电子能量的转移, 发生在分子间或双分子碰撞体内的化学反应都属于分子和化学动力学研究的

范畴. (3) 统计力学: 统计力学为研究大量分子的聚集提供了一个框架, 并告诉我们怎样用平均位置和速度来合理模拟实验状态的分子布局. 面对一个包含大量(如数亿个)分子的体系, 企图监控坐标和动量(或量子态布局)随时间的变化是不切实际的. 特别是对那些平衡或近平衡的体系, 由于分子与其相邻分子的频繁碰撞, 个体分子性质的差异可能在很短的时间范围内很不规则, 但是其平均行为(如平均平动能或某一个振动能级的平均布局) 随时间的变化要小得多. 这样的平均性质可以看作是一个单个分子在一个发生许多次碰撞的时间间隔内的平均行为, 也可以看作是体系所有的分子在某一时刻的平均行为. 对于理论化学的进展, 可以从理论方法的开发和应用两个方面来概括. 在过去的 2006 年, 我国的理论化学工作者在这两个方面所做的贡献已引起了国际同行的广泛关注. 在此, 我们对 2006 年我国理论化学(不包括港澳台地区)所做的重要工作做一简单介绍.

Received: March 30, 2007; Revised: April 16, 2007; Published on Web: April 25, 2007.

*Corresponding author. Email: yangjl@mail.nsf.gov.cn; Tel: +8610-62327172

1 在方法发展上做的贡献

1.1 相对论化学理论

在核电荷数很大的原子即重原子中, 强大的核电荷以使内层电子运动速度快到堪与光速相比, 相对论效应的影响随即而生. 不过, 由于原子, 分子的化学性质主要由价电子决定, 以致直到 1970 年之前人们还普遍认为相对论纯属于物理界的事, 同化学没什么关系. 70 年代末, 出现了超级计算机, 含相对论效应的量子化学计算方法顿作劲疾发展. 从此相对论同化学之间的直接联系得以洞识, 人们认识到相对论效应对重原子以及含重原子的分子, 原子簇的化学, 光谱性质的研究具有实质影响. 刘文剑研究组最近在相对论含时密度泛函理论以及准相对论化学理论方法研究方面取得了重要进展^[1-3], 发展了可以用于重元素体系激发态及电子多重态精细结构计算的完全相对论含时密度泛函理论方法; 提出了含时密度泛函理论的普遍形式. 他们发展的含时密度泛函理论不仅适用于完全相对论, 而且可以直接约化到二分量子、单分量相对论以及非相对论. 另外, 与合作者 Kutzelnigg 教授一起发展了一个全新的精确相对论方法, 该方法不仅简单、计算量小, 而且与 Dirac 方程具有相同的计算精度. 这两项工作被认为是相对论量子化学领域近二十年来最重要的研究进展. 鉴于以上对相对论量子化学的贡献, 2006 年 1 月 12 日, 亚太理论与计算化学家协会授予刘文剑 2006 年度“Pople Medal”. 同年 5 月 26 日国际量子分子科学院又授予他“国际量子分子科学院年度奖”. “国际量子分子科学院奖”是国际上公认的对青年理论化学家的最高奖励. 此奖项由该科学院院士提名并经过全体院士大会投票选举产生, 每年在世界范围内授予一名在理论化学基础研究方面做出突出贡献的 40 岁以下的青年科学家. 刘文剑教授是 1967 年此项奖励设立以来中国大陆的第一位获奖者.

1.2 价键理论

量子力学提供给化学两大理论: 价键理论(VB)和分子轨道理论(MO). 这两个理论差不多是同时诞生的, 但是很快成为竞争对手. 价键理论在分子的静态性质, 如分子的结构、成键特性及动态性质, 如在键的形成与断裂行为的描述方面具有分子轨道理论所无可比拟的优越性. VB 理论的优越性来源于其选用非正交的原子轨道作为单电子函数, 然而由于非正交轨道引起的“N!”困难是导致 VB 理论发展远

落后于分子轨道理论的最重要因素. 当今绝大部分量子化学从头计算研究都是应用分子轨道理论. 近十多年来, 由于电子计算机技术的迅速发展, VB 理论重新得到了人们的重视. 厦门大学理论化学研究中心开发的 XMVB 软件是目前国际上少数可以进行价键理论方法计算的程序. 2006 年, 他们将可极化连续介质模型(PCM)方法和价键理论方法相结合, 发展了价键可极化连续介质模型(VBPCM)方法. 与常规的基于分子轨道理论的 PCM 方法不同, VBPCM 采用价键函数作为体系的波函数, 保留了价键方法的特色, 不仅可以研究溶剂对整个分子体系的影响, 还可以研究溶剂对分子的某个特定价键结构和共振能的影响. 此外, 他们提出了利用价键轨道权重修正溶剂笼孔穴半径参数方法, 使得 VBCPM 方法可以自恰地计算得到整个势能面^[4].

1.3 分子片方法

当前理论化学的一个热点问题是如何将在小分子体系中取得巨大成功的各种从头算量子化学方法推广到大分子体系(如纳米材料和生物大分子等). 依据传统的算法, 各种量子化学方法的计算量随分子的大小呈指数增长, 极大地限制了对大分子体系的研究. 因此, 近年来国际上很多研究小组均致力于发展使计算量随体系的尺度呈线性增长的线性标度算法. 南京大学研究人员提出了计算大分子基态能量和性质的分子片方法. 利用分子片的能量在同系化合物中的可迁移性, 提出了一种基于分子片的大分子基态能量和性质的简便计算方法. 该方法所需要的计算时间与体系的大小仅呈线性增长关系, 可推广应用于各种级别的从头计算(如 HF, MP2)或半经验方法. 2006 年, 他们发展了线性标度的局域电子相关方法, 使大分子体系的多体微扰(MP2)和耦合簇(CC)计算的计算时间达到了线性标度^[5], 并且提出了一种有效计算大分子体系的 HF 或 DFT 能量及二阶导数的新算法^[6]. 2006 年 4 月, 他们的研究组正式开发了软件低标度量子化学程序(lower scaling quantum chemistry program (LSQC))^[7]. 中国科技大学的科研人员发展了一种计算光介电常数和 Born 有效电荷的全新的线性标度的计算方法^[8], 并且开发了计算最大定域 Wannier 函数(MLWF)的使用原子轨道基的线性标度计算方法^[9].

2 理论化学方法的应用及与实验的结合

2.1 化学反应势能面的构造和动力学

2006年国内许多研究组在这个领域作出了很好的工作,多数工作发表于国际一流学术期刊^[10-25].2006年3月10日出版的《科学》(Science)杂志上刊登了题为“Observation of Feshbach Resonances in the $F+H_2 \rightarrow HF+H$ Reaction”的文章^[25].这项工作是由谢代前、张东辉及其合作者结合杨学明的实验而完成的.这一研究结果解决了长期以来备受关注的 $F+H_2$ 反应共振这一重要科学问题.作为共振态研究的经典体系, $F+H_2$ 反应在化学激光研究上有着重大的影响.二十世纪八十年代中,李远哲等人对 $F+H_2$ 反应的关于反应共振的研究引起科学家们极大的兴趣.但是,随后的量子散射理论研究并没有进一步证实实验中对动力学共振现象的推论,其中的关键科学问题一直没有得到解决.该项工作精确的势能面构造和量子动力学计算与高精度的交叉分子束实验互相验证.研究表明观测到的前向散射产物以及随能量变化的共振峰是由于被束缚在特殊的 $HF(v'=3)$ - H' 振动绝热势能面内的基态和第一激发的 Feshbach 共振所引起的.另外值得一提的是,张东辉用他自己发展的反应含时波包法在很高的精度上研究了 $H+H_2O \rightarrow H_2+OH$ 四原子抽取反应,计算了态-态微分截面^[16].

2.2 材料化学和表面化学

2006年发表的有关材料化学和表面化学研究的文章不乏中国理论化学家的贡献^[26-35].复旦大学的研究者2006年度在物理和化学领域主要期刊 *J. Am. Chem. Soc.*^[32]、*Phys. Rev. Lett.*^[33] 和 *Angew. Chem. Int. Ed.*^[34] 上各发表研究论文1篇.最后一篇题目为“Single Gold Atoms in Heterogeneous Catalysis: Selective 1, 3-Butadiene Hydrogenation over Au/ZrO_2 ”被编辑选为“hot paper”.这项工作对1, 3-丁二烯在 Au/ZrO_2 表面上的选择性加氢反应进行了平板模型吸附的DFT研究.研究表明,在单个金原子的非均相催化过程中,氧化物不仅稳定了金单体,类似于在均相催化中溶液稳定金单体,而且充当了一种催化剂提供了更多的反应活性点.这篇文章使人们对金非均相催化有了更深入的认识.包信和教授等通过密度泛函计算系统研究了在各种纳米结构 ZSM-5 沸石表面上的布朗斯特(Brønsted)酸及与被吸附水分子单体和二聚体的氢交换过程^[31].中国科学院化学所有机固体国家重点实验室与瑞典皇家工学院、日本电话电讯株式会社等合作,通过自组装的方法构筑了导电聚合物分子结.这种分子结表现出明显的室

温量子现象.理论计算表明,这些室温量子现象起源于聚合物分子内不同导电沟道(与非占据轨道相对应)的开启.聚合物分子呈现出量子化的电子结构,电荷在聚合物分子内表现出量子传输的特性^[35].这一研究结果为我们理解聚合物分子内电荷的传输规律提供了帮助.

2.3 分子光解离反应机理

光化学反应不仅是生命过程 and 环境保护研究的理论基础,而且在新材料、新能源和信息处理新技术等领域中发挥着独特的作用.光化学反应总要涉及电子激发态,其寿命短,实验上难以观察.光诱导的反应有多种能量可及的途径,且可能在不同的电子态上进行.光化学反应过程错综复杂,目前人们对其本质的认识还很不成熟.北京师范大学的研究人员发展了激发态直接从头算动力学方法来描述光激发后分子体系激发态的初始振动弛豫动力学.结合基于从头算绝热和非绝热速率理论,研究了一系列有机分子光解离机理.发现非绝热效应和振动弛豫两个因素决定了溴代乙酰氯光诱导键解离的选择性,使光化学反应过程的定量化研究向前迈进了一步^[36-41].

2.4 生物分子及生命现象

对生物体系的量子化学计算无疑是近几年以及以后很长时间内理论化学的热点.国内理论化学家也积极投入到在该领域的研究^[42-51].吴玮等人对细胞色素 P450 酶催化反应机理进行了理论研究^[42].该项工作研究活性物种化合物 I 催化 *N, N*-二甲基苯胺的 *N*-脱烷基化反应机理,考察动力学同位素效应.研究表明,此反应展现了双态反应特性,胺的烷基上氢原子直接提取的能垒是迄今为止最低的 C—H 键羟化能垒,反应单独地经由低自旋态反应路线进行.计算的低自旋态的KIE值与实验值十分接近,提出了动力学同位素效应可作为P450反应自旋态的准确探针.许多化学和生物化学体系的热力学和动力学在很大程度上是由氢键决定的.田善喜和杨金龙^[43]的分子内氢键对脯氨酸电离能影响的研究使人们对生物分子内和分子间的氢键的本质有了进一步的认识.蒋华良等对葡萄糖激酶进行了大规模的分子动力学模拟研究,对葡萄糖激酶激动剂的作用原理与其自调节变构酶的机理进行深入系统的阐述.通过对葡萄糖激酶野生型和多种关键突变体在水溶液的多次分子动力学模拟,不仅第一次在原子水平上解释了葡萄糖激酶激动剂的作用原理,而且通过势能

面扫描和同源分析,发现了葡萄糖激酶自调节变构的三个关键过渡态.葡萄糖激酶从闭合的激活状态经过三个关键过渡态,最终到达超打开的非活性状态是其作为自身调节性变构酶的本质原因.葡萄糖激酶过渡态的机理合理地解释了当前临床常见的突变型病人的特征.该研究成果发表于《美国科学院院刊》^[50].由于电离辐射可产生大量的低能电子,所以低能电子诱导的 DNA 链断裂意义重大.顾健德等用 DFT 方法研究了低能电子诱导的嘧啶核苷酸的 C₅-O₅ σ 键的断裂,从而解释了低能电子诱导的 DNA 链断裂的机理^[51].

2.5 对原子、分子团簇的计算

团簇是指由几个至上千个原子或分子靠化学或物理的相互作用结合在一起而形成的相对稳定的微观或亚微观聚集体.它的物理和化学性质既不同于单个原子或分子,也不同于凝聚态的液体及固体.其结构和性质随着团簇尺寸的大小而变化,所以人们也把团簇称之为介于气态与凝聚态之间的一种特殊状态——“第五态”.团簇科学近些年来一直是一个相当活跃的研究领域,这是由于团簇独特的结构与物理化学性质及广阔的应用前景.2006 年我国理论化学家在这个领域做了大量的出色工作^[52-64].吕鑫等人发表了题为“C₆₄H₄: Production, Isolation, and Structural Characterizations of a Stable Unconventional Fulleride”的研究论文^[54].这项工作配合实验合成,对稳定的非常规富勒稀 C₆₄H₄,进行了理论计算,结果很好地拟合了它的 NMR 和 IR 光谱并证实了实验对其的构型指认.丁益宏等题为“Design of Sandwichlike Complexes Based on the Planar Tetracoordinate Carbon Unit CAI₄²⁻”的研究工作^[63]首次在 DFT 理论计算上探讨以平面四配位碳(ptC)CAI₄²⁻为单元组装三明治类型的分子材料.计算了一系列模型化合物[D(CAI₄)M]^{q-}及[D(CAI₄)M_n](D=CAI₄²⁻, Cp⁻(C₅H₅); M=Li, Na, K, Be, Mg, Ca).计算结果表明平面四配位碳单元 CAI₄²⁻表现为一种新的“超原子”.该项研究充实了平面碳化学(the flat carbon chemistry)、超原子化学、茂金属和组合化学的理论.

References

- Kutzelnigg, W.; Liu, W. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 107102
- Liu, W.; Peng, D. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 044102
- Kutzelnigg, W.; Liu, W. *Mol. Phys.*, **2006**, **104**(special issue): 2225
- Song, L.; Wu, W.; Hiberty, P.; Shaik, S. *Chem-Eur J.*, **2006**, **12**: 7458
- Li, S.; Shen, J.; Li, W.; Jiang, Y. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 074109
- Li, W.; Fang, T.; Li, S. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **124**: 154102
- Li, S.; Li, W.; Fang, T.; Ma, J.; Jiang, Y. Lower Scaling Quantum Chemistry Program (LSQC), Version 1.0, Nanjing: Nanjing University, April 20, 2006
- Xiang, H. J.; Yang, J.; Hou, J. G.; Zhu, Q. *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, **97**: 266402
- Xiang, H. J.; Li, Z.; Liang, W. Z.; Yang, J.; Hou, J. G.; Zhu, Q. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **124**: 234108
- Zhou, Y.; Xie, D. Q.; Zhang, D. H. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **124**: 144317
- Ke, Z.; Lai, W.; Xie, D.; Zhang, D. H. *J. Appl. Phys.*, **2006**, **99**: 113704
- Zhou, Y.; Xie, D.; Zhang, D. H. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **124**: 144317
- Lin, S. Y.; Guo, H.; Honvault, P.; Xie, D. Q. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 23641
- Lu, Y. P.; Lee, S. Y.; Zhang, D. H. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **124**: 011101
- Zhang, L. L.; Lee, S. Y.; Zhang, D. H. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 5513
- Zhang, D. H. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 133102
- Yu, G. T.; Huang, X. R.; Ding, Y. H.; Sun, C. C. *J. Comput. Chem.*, **2006**, **27**: 749
- Ji, Y. M.; Wang, L.; Li, Z. S.; Liu, J. Y.; Sun, C. C. *ChemPhysChem*, **2006**, **7**: 1741
- Chen, L. J.; Qian, H. J.; Lu, Z. Y.; Li, Z. S.; Sun, C. C. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 24093
- Wang, Y.; Liu, J.; Li, Z. S.; Wang, L.; Wu, J.; Sun, C. C. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 5853
- Wang, M.; Sun, X.; Bian, W.; Cai, Z. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **124**: 234311
- Liu, X.; Bian, W.; Zhao, X.; Tao, X. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 074306
- Ma, H.; Liu, X.; Bian, W.; Meng, L.; Zheng, S. *ChemPhysChem*, **2006**, **7**: 1786
- Liu, X.; Bian, W.; Zhao, X.; Tao, X. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 074306
- Qiu, M.; Ren, Z.; Che, L.; Dai, D.; Harich, S. A.; Wang, X.; Yang, X.; Xu, C.; Xie, D.; Gustafsson, M.; Skodje, R. T.; Sun, Z.; Zhang, D. *Science*, **2006**, **311**: 1440
- Wang, Y.; Gong, X. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 24703
- Zheng, X.; Shi, X.; Dai, Z.; Zeng, Z. *Phys. Rev. B*, **2006**, **74**: 085418
- Zhao, G.; Zeng, Z. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 014303
- Zhao, G.; Lei, Y.; Zeng, Z. *Chem. Phys.*, **2006**, **327**: 261
- Yang, G.; Zhou, L.; Liu, X.; Han, X.; Bao, X. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 22295
- Yang, G.; Liu, X.; Han, X.; Bao, X. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:

- 23388
- 32 Fu, H.; Liu, Z. P.; Li, Z. H.; Wang, W. N.; Fan, K. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**: 11114
- 33 Lane, I. M.; King, D. A.; Liu, Z. P.; Arnolds, H. *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, **97**: 186105
- 34 Liu, Z. P.; Wang, C. M.; Fan, K. N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, **45**: 6865
- 35 Hu, W.; Jiang, J.; Nakashima, H.; Luo, Y.; Kashimura, Y.; Chen, K. Q.; Shuai, Z.; Furukawa, K.; Lu, W.; Liu, Y.; Zhu, D.; Torimitsu, K. *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, **96**: 027801
- 36 Chen, S.; Fang, W. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 944
- 37 Li, Q.; Zhang, F.; Fang, W.; Yu, J. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **124**: 054324
- 38 Chen, X.; Fang, W.; Phillips, D. L. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 4434
- 39 Ling, L.; Ding, W.; Fang, W.; Liu, R. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 8744
- 40 Cui, G.; Li, Q.; Zhang, F.; Fang, W.; Yu, J. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 11839
- 41 Zhang, F.; Ding, W.; Fang, W. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 184305
- 42 Li, C.; Wu, W.; Kumar, D.; Shaik, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**: 394
- 43 Tian, S.; Yang, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, **45**: 2069
- 44 Shen, L.; Ji, H.; Zhang, H. *J. Photoch Photonio A*, **2006**, **180**: 65
- 45 Zhang, R.; Eriksson, L. A. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 23583
- 46 Ren, Y.; Wan, J.; Xu, X.; Zhang, Q.; Yang, G. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 18665
- 47 Zhang, X.; Feng, J.; Ren, A.; Sun, C. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 12222
- 48 Dai, Q.; Liu, X.; Wang, T. *J. Comput. Chem.*, **2006**, **27**: 1830
- 49 Du, Q.; Li, D.; He, W.; Chou, K. *J. Comput. Chem.*, **2006**, **27**: 685
- 50 Zhang, J.; Li, C.; Chen, K.; Zhu, W.; Shen, W.; Jiang, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**, **103**: 13368
- 51 Bao, X.; Wang, J.; Gu, J.; Leszczynski, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**, **103**: 5658
- 52 Tan, K.; Lu, X.; Wang, C. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 11098
- 53 Guo, Z.; Lu, X. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 10461
- 54 Wang, C.; Shi, Z.; Wan, L.; Lu, X.; Dunsch, L.; Shinohara, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**: 6605
- 55 Shi, Z.; Wu, X.; Wang, C.; Lu, X.; Shinohara, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, **118**: 2161
- 56 Zhang, Q.; Lu, X.; Huang, R.; Zheng, L. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**: 2457
- 57 Slanina, Z.; Chen, Z. F.; Schleyer, P. v. R.; Uhlik, F.; Lu, X.; Nagase, S. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 2231
- 58 Tan, K.; Lu, X. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 1171
- 59 Wen, X.; Cao, Z.; Li, Y.; Wang, J.; Jiao, H. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 23860
- 60 Ren, J.; Huo, C.; Wen, X.; Cao, Z.; Wang, J.; Li, Y.; Jiao, H. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 22563
- 61 Zhang, J.; Wu, W.; Wang, L.; Chen, X.; Cao, Z. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 10324
- 62 Xia, F.; Cao, Z. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 10078
- 63 Yang, L.; Ding, Y.; Sun, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**: 658
- 64 Li, Y.; Brenner, D. W.; Dong, X.; Sun, C. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 132