

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

微波频率下氯化钠溶液电导率的非线性特性

黄卡玛* 贾国柱 杨晓庆

(四川大学电子信息学院, 成都 610064)

摘要: 在微波频段研究了电磁场对氯化钠溶液电导率的影响. 运用不对称周期双阱势函数和 Langvin 方程描述了恒温条件下氯化钠溶液团簇结构中平均氢键的动力学行为, 由 Bertolini 公式建立团簇的平均氢键形成的概率变化与电导率变化的关系. 计算结果表明, 在恒温条件下, 当微波场的场强达到 $10 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, 微波能会部分转化为团簇里分子间势能, 使得氯化钠溶液的电导率与电场强度有关, 这一结果与实验结果符合. 这种微波与氯化钠溶液的相互作用表现出强烈的非线性变化, 应该属于微波的非热效应范畴.

关键词: 微波; 氯化钠水溶液; Langvin 方程; 团簇; 氢键; 非热效应

中图分类号: O646; TP72

Nonlinear Characteristics of Conductivity in Aqueous NaCl Solution at Microwave Frequency

HUANG Ka-Ma* JIA Guo-Zhu YANG Xiao-Qing

(College of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China)

Abstract: The influence of electromagnetic fields on conductivity of aqueous NaCl solution at microwave frequency was studied. The Langvin equation was performed by using an asymmetrical double-well and periodic potential. All runs were started from describing the average hydrogen-bond of cluster configuration in aqueous NaCl solution under the constant temperature conditions. The relation between the conductivity and the probability of hydrogen bonding formation was established by using Bertolini function. When the intensity of microwaves was above $10 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$, the calculation indicated that microwave energies were partly transformed to intermolecular energies of cluster, which made conductivity interrelated with intensity of microwave. The results agreed well with experiments. The strongly nonlinear change was categorized as one of microwave nonthermal effects.

Key Words: Microwaves; Aqueous NaCl solution; Langvin equation; Cluster; Hydrogen-bond; Nonthermal effects

电解质溶液的动力学研究一直是物理化学研究的重点领域^[1-5], 通过在微波频率下的电导率的研究, 可以进一步研究水分子在电解质水溶液中的结构和动力学变化, 了解不同电解质溶液对微波的吸收和反射情况, 从而为液相化学反应中的微波同溶液的相互作用奠定基础. 在氯化钠溶液的介电性质的研究中, Gaiduk 等^[6]运用半唯象的方法很好地描述了与温度相关的介电性质. 氯化钠溶液复介电常数的

测量的范围也在扩大, 测量的频率不仅达到了 T 赫兹^[7], 溶液浓度也扩展到了 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[8]. Chandra 等^[9]和 Amalendu^[10]分别用基于频率相关的自扩散系数和摩擦力来描述电导率, 他们的理论与分子动力学模拟比较可以很好地解释 Debye-Falkenhagen 效应. 然而, 这些研究主要是通过大量实验, 基于对溶液的德拜参数的拟合来研究介电性质的. 由经典的离子氛模型可知, 在电解质溶液中产生 wein 效应^[11,12]的条

Received: June 20, 2007; Revised: September 17, 2007; Published on Web: November 15, 2007.

*Corresponding author. Email: kmhuang@scu.edu.cn; Tel: +8628-85408779.

国家自然科学基金重点项目(60531010)及国家自然科学基金面上项目(60471045)资助

件是电场强度要达到 $10 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$, 但通常加热条件下商用微波炉中的微波场强最大只能达到 $100 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$, 所以 Stuerger^[12]断言在此条件下不存在微波对化学反应的非热效应. 我们注意到, wein 效应是在静电场条件下观察到的. 而由 Debye-Falkenhagen 效应可知, 在频率低于 100 MHz 的相同强度的电场作用下, 溶液电导率的变化会随频率升高而升高^[10]. 本文正是基于这一基础, 采用实验和数值模拟的方法来研究微波频率下强电场对溶液电导率的影响.

毫无疑问, 大功率微波会升高溶液的温度, 这必然会影响到溶剂化离子结构^[13] $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 和 $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 团簇结构导致溶液电导率变化. 但在实验中保持恒温条件, 排除温度因素后, 我们发现, 当微波场强达到 $10 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, 氯化钠水溶液的电导率发生明显变化, 并与外电场呈现强烈的非线性关系.

实际上, 在氯化钠水溶液中水分子与 $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 和 $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ^[14]团簇间通过氢键的作用结合在一起, 同时分子间的碰撞使得氢键处于结合与断开的平衡之中^[15,16]. $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n + \text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n \leftrightarrow x(\text{H}_2\text{O}) + \text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-x} + \text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n \leftrightarrow x(\text{H}_2\text{O}) + \text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_{n-x} + \text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. 微波对离子间的相互作用力通常远小于离子氛内离子间相互作用力, 微波对离子间相互作用的影响可忽略. 同时由文献^[17]可知, 水合钠离子 $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=4, 5, 6, 14$) 以及水合氯离子 $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=4, 5, 6, 7, 8, 14$) 中离子与水分子间相互作用的电场场强均达到 $100 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$, 远大于微波的场强, 则我们认为, 微波场对氯化钠水溶液电导率的影响主要是溶液中 $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 和 $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 团簇结构变化引起的. 因为平均氢键形成概率与团簇结构相关, 所以本文用微波对溶液中平均氢键动力学行为的影响来描述微波对氯化钠水溶液的电导率影响.

因为微波可以激发水分子的转动能级, 所以本

文用角度 Langvin 公式来描述在热作用下的非对称周期双势阱里水分子的驰豫行为. 势阱中水分子间相互作用势用平均氢键表示, 微波的作用用一种周期性外场来表示^[18]. 我们用 Runge-Kutta 方法^[19,20]得到微波场强度与氢键形成概率的关系, 再由 Bertolini^[21]公式求得相应的电导率. 计算结果表明, $34 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 当微波场的场强达到 $10 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钠溶液的电导率随微波场强变化明显, 并表现出强烈的非线性变化, 这一结果与实验相符合.

1 实验系统与实验结果

实验系统如图1所示. 将微波源产生的微波通过同轴探头输入到氯化钠溶液中, 通过同轴探头前端的双定向耦合器和与之相联的示波器实时测量同轴探头输入端的反射系数的模值与相位, 通过电容模型计算出不同入射功率对应氯化钠溶液的复介电常数和电导率. 实验中采用了纯水(二次去离子水), $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钠溶液进行研究, 通常溶液的电导率越大 wein 效应越明显, 我们着重研究 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钠溶液. 实验中采用了自己研制的“半坡-I”高稳定度固态微波源(频率 915 MHz , 频率稳定度达到 10^{-6}), 功率可调, 最大输出功率 100 W ; 同时采用了美国安捷伦生产的 DSO81204A 高性能示波器(2.5 GHz 带宽). 由于实验中采用的微波功率较大, 为了防止反射的微波能量损害微波源, 在微波源与双定向耦合器之间加上隔离器. 实验中还采用 8 通道 FISO 光纤温度计(精度为 $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$) 实时测量探头附近溶液的温度变化. 为了尽可能保持恒温, 将装有氯化钠溶液的烧杯置于 KXS-A 恒温水浴槽中(控温精度为 $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$) 并保持 $34 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温, 并用介质搅拌器不断对溶液进行搅拌.

在实验中虽然进行搅拌, 但较大功率的微波毫

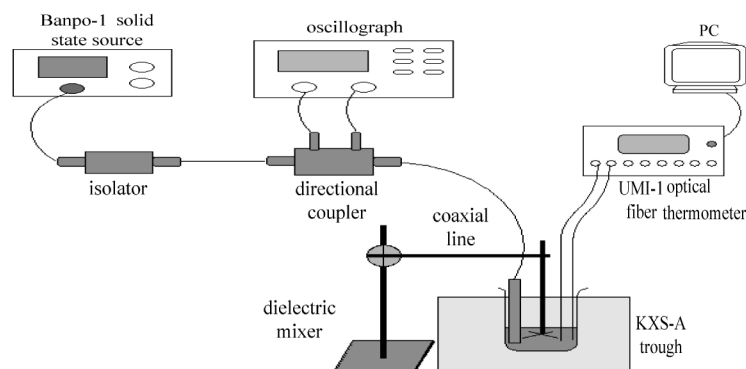


图 1 测试系统

Fig.1 Experiment system

表 1 三种溶液的复介电常数随入射功率相对变化的最大值(%)

Table 1 The maximum relative change rate (%) of complex permittivity with input microwave power

Category	First measurement		Second measurement		Third measurement		Fourth measurement		Fifth measurement	
	$\Delta\epsilon'_i/\epsilon'_i$	$\Delta\epsilon''_i/\epsilon''_i$	$\Delta\epsilon'_i/\epsilon'_i$	$\Delta\epsilon''_i/\epsilon''_i$	$\Delta\epsilon'_i/\epsilon'_i$	$\Delta\epsilon''_i/\epsilon''_i$	$\Delta\epsilon'_i/\epsilon'_i$	$\Delta\epsilon''_i/\epsilon''_i$	$\Delta\epsilon'_i/\epsilon'_i$	$\Delta\epsilon''_i/\epsilon''_i$
H ₂ O	0.73	1.58	0.75	2.19	0.63	2.21	0.59	2.12	0.71	2.12
0.005 mol·L ⁻¹ NaCl	0.66	2.59	0.86	2.61	0.52	2.64	0.49	3.39	0.88	2.99
0.5 mol·L ⁻¹ NaCl	0.69	10.63	0.70	10.43	0.32	8.15	0.91	10.74	0.97	7.84

无疑会对氯化钠溶液进行加热. 由于微波加热可以在极短的时间造成温升, 使得光纤温度计来不及响应. 很难在实验中测量, 所以我们用有限元方法将流体场方程(包括对流和搅拌)、热传导方程以及电磁场方程耦合计算了溶液的温度分布, 溶液平均温度变化最大达到2℃(34–36℃), 根据文献^[22]计算温升导致的电导率变化得到: 单纯由于温度变化造成的复介电常数的变化是很小的(实部相对变化 $\Delta\epsilon'_i/\epsilon'_i$ 小于0.1%; 虚部相对变化 $\Delta\epsilon''_i/\epsilon''_i$ 小于3.3%). 则将氯化钠溶液温度升高引起的溶液电导率最大变化扣除, 得到氯化钠溶液相对变化电导率 $\Delta\sigma$ 随输入微波功率变化的曲线. 其中, $\Delta\sigma=(\sigma_m-\sigma)/\sigma$, σ_m 是微波频率下的溶液的电导率, σ 是无外场时溶液的电导率.

从表 1 的实验结果可以看到: 三种待测物质的复介电常数的实部都随功率变化很小. 纯水的介电常数虚部随着微波功率随功率变化极小, 而 0.5 mol·L⁻¹ 氯化钠水溶液复介电常数虚部的改变最明显. 从图 2 可以看到, 输入微波功率低于 25 W 时, 溶液的电导率与输入的微波功率无关, 未发生变化. 当输入微波功率高于 25 W 时, 溶液的电导率与输入的微波功率相关. 此时, 通过数值计算, 溶液中最大电场出现在探头附近很小的范围内, 并达到 10 kV·m⁻¹. 通过实验和静电场中的 wein 效应相比较, 我们认为微波场对氯化钠水溶液电导率的影响主要是溶液中 Na⁺(H₂O)_n 和 Cl⁻(H₂O)_n 团簇结构变化引起

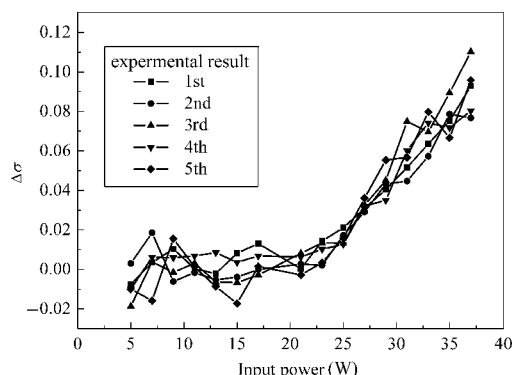


图 2 氯化钠溶液电导率随微波输出功率的变化曲线

Fig.2 The change of NaCl conductivity with microwave input power

的. 在微波频率下, 更低的电场强度也可以改变溶液的电导率.

2 微波对氯化钠溶液的电导率作用的平均氢键模型

2.1 Langvin 方程

水分子是极性分子, 在热和微波作用下绕旋转平面法向的固定轴转动, 可以认为是一个定向转子. 在一定温度下, 微波可以激发其转动跃迁. 当两个水分子角度到特定位置时, 氢键会断裂. 这种水分子驰豫的过程可以用角度 Langvin 公式描述^[18]:

$$I \frac{d^2\phi(t)}{dt^2} + \zeta \frac{d\phi(t)}{dt} + \frac{dV(\phi)}{d\phi} = \Gamma(t) \quad (1)$$

I 是转动惯量, ϕ 是定向转子的角度, $\frac{d^2\phi(t)}{dt^2}$ 和 $\frac{d\phi(t)}{dt}$ 分别是角加速度和角速度, $\Gamma(t)$ 是热浴引起的 Brownian 运动的随机力, ζ 是摩擦系数, $\Gamma(t)$ 具有高斯白噪声性质, 即大量的转子在时间 t 内的随机力的统计平均 $\overline{\Gamma(t)}=0$, $\overline{\Gamma(t)\Gamma(t')}=2kT\zeta\delta(t-t')$. 其中 k 是波耳兹曼常数, T 是温度; $\delta(t-t')$ 满足如下关系

$$\delta(t-t') = \begin{cases} 1; & t=t' \\ 0; & t \neq t' \end{cases} \quad (2)$$

2.2 势函数

式(1)中 $V(\phi)$ 是势能, 包含氯化钠水溶液中水分子间水分子的平均氢键能和水分子在微波场中的势

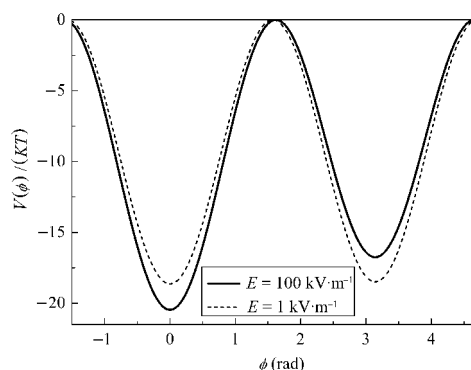


图 3 非对称双阱周期势函数

Fig.3 Asymmetrical double-well and periodic potential functions

能,如图3所示.

$$V(\phi)/kT = -2\sigma\cos\phi^2 - \xi\cos\phi - \xi^2/8(\sigma) = -2\sigma(\cos\phi+h)^2 \quad (3)$$

采用非对称周期双势阱势函数是由于水分子同时受平均氢键的吸引和微波的作用. 其中 $\sigma=V_0/kT$ 是氢键能系数, 在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钠水溶液中, 平均氢键键能 V_0 为 $10.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [21]. $\xi=\mu E\cos\omega t/(kT)$ 是外界微波场强系数, μ 是水分子的电偶极距, E 是微波电场强度, $h=\xi/(4\sigma)$.

3 Langvin 方程的数值求解

采用文献的方法[19,20]来求数值解. 令:

$$f(\phi) = -\frac{dV(\phi)}{d\phi} = -2\sigma\sin(2\phi) - \xi\sin\phi \quad (4)$$

式中 $f(\phi)$ 为微波频率. 将(1)式离散化得到下式:

$$\phi(t+\Delta t) = 2\phi(t) - \phi(t-\Delta t) + f(\phi)\Delta t^2 + (-4D\Delta t\ln\eta_1)^{1/2}\cos(2\pi\eta_2)\Delta t \quad (5)$$

η_1 和 η_2 是(0,1)区间上均匀分布的随机数, $D=\xi/\sigma$ 是噪声强度. 计算时令步长 $\Delta t=10^{-11} \text{ s}$, 转子的初始定向角度 ϕ_0 为 0. 对式(4)和(5)进行反复迭代, 从图3可见, 当 $|\phi| \geq 1.5$ 时表示转子从氢键的势阱中逃逸, 停止迭代并记下对应的时间 t 称为“氢键寿命”(life time). 随后再将粒子置于初位置 $\phi_0=0$, 重复上述过程. 取 $N=10000$ 次平均值.

4 计算结果与讨论

通过不同的微波场场强计算(5)式, 得到了不同温度下微波场强与氢键寿命的关系, 如图4所示, 从图4可以看出, 当微波场的场强达到 $10 \text{ kV}\cdot\text{m}^{-1}$ 时, 随着微波场强的增大, 团簇中平均氢键作用下的氢键寿命也增加. 微波能量会部分转化为氯化钠水溶液中团簇里的分子间势能, 这就使得溶液中的

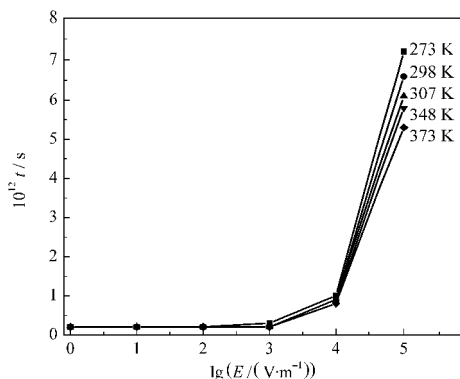


图4 微波场强对溶液中氢键寿命(t)的影响
Fig.4 The life time (t) of hydrogen-bond with microwave intensity

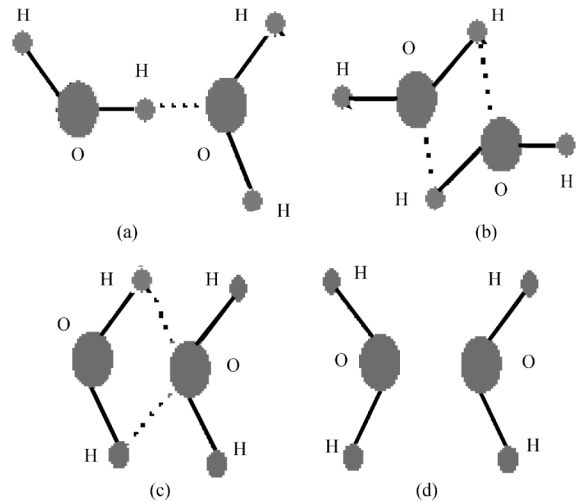


图5 水分子二聚体的氢键形式

Fig.5 Water dimer hydrogen-bond forms

水分子重新排布, 改变了溶液中 $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 和 $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 团簇结构. 由于团簇中水分子二聚体是主要形式, 图5描述的是水分子二聚体可能的氢键形式. 文献[22]用从头算的方法得到(a)的氢键最稳定, (b)次之, (c)最不稳定, (d)是氢键断开的情况. 平均氢键寿命增大也就意味着水分子间氢键形成概率增大, 即图5(b、c、d)转化为(a)形式的氢键概率增大. 根据 Bertolini 公式[21]:

$$\sigma_m = \sigma_{II}(1-P_B) + \sigma_I P_B \quad (6)$$

可以计算得到氢键形成概率变化对应的电导率. 其中在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钠水溶液中 $\sigma_I=0.57$, $\sigma_{II}=0.43$ 分别是溶液中阳离子和阴离子对电导率的贡献[23]. P_B 为氢键形成概率, 则氢键寿命与逃逸率 $(1-P_B)$ 成反比, 即当场强超过 $10 \text{ kV}\cdot\text{m}^{-1}$ 时, $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钠水溶液电导率与微波场强有关, 并呈现强烈的非线性, 这与实验结果一致. 同时在纯水和 $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯化钠溶液中的阳离子和阴离子对电导率的贡献都很小. 则由式(6)可以看出纯水和 $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯化钠溶液的介电常数虚部随着微波功率随功率变化极小, 与表1的实验结果一致.

由式(5)得出氢键寿命与微波频率的关系, 基于式(6), 得到了不同温度下溶液相对电导率变化 $\Delta\sigma$ 与微波频率的关系, 如图6所示.

由图6可以看出, 微波频率下当场强达到 $10 \text{ kV}\cdot\text{m}^{-1}$ 时, 溶液电导率的变化随着频率的增大略有下降. 由 Debye-Falkenhagen 理论可知, 电导率公式中与频率相关的电泳项并未被考虑, 对电导率的影响仅仅考虑了摩擦项. 外加微波的频率离溶液中电导率的摩擦项变小的共振频率越远, 摩擦项越大, 电

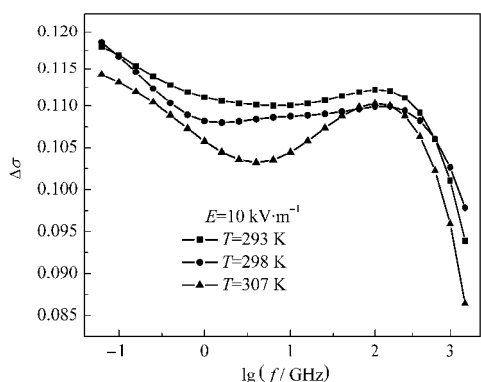


图6 不同频率(f)微波对溶液电导率变化的影响
Fig.6 The change of conductivity with microwave frequency (f)

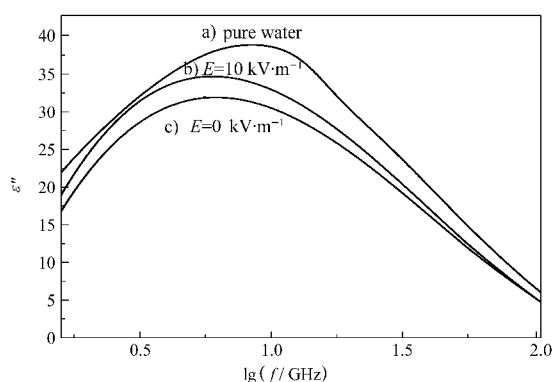


图7 纯水 (a)和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液 (b、c)的介电损耗谱
Fig.7 Dielectric loss spectra of pure water (a) and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution (b, c)

导率的变化也就随之减小. 这种随着频率增大电导率变化减小的情况与 Amalendu 电导率理论^[10]一致, 这时与频率相关的溶液电导率可以用下式描述:

$$\sigma(\omega) = D_{\alpha}(\omega) \sum_{\alpha} p_{\alpha} q_{\alpha}^2 / kT \quad (7)$$

其中 $D_{\alpha}(\omega)$ 是扩散系数, p_{α} 和 q_{α} 分别是离子电荷和 α 种离子体积数量密度. 由式(7)可知, 随着温度升高溶液的电导率相应减少. 这是由于温度越高, 水分子间的相互作用距离增大, 溶液对微波能的吸收减少, 对离子溶剂化结构影响较小造成的.

图7是结合图6的结果, 用修正的Debye公式^[13]拟合得出的氯化钠水溶液的介电损耗谱, 其中纯水和场强为 0 时的盐溶液介电损耗谱是通过实验数据^[24]用单一的 cole-cole 方程拟合得出. 从图 7 中可以看出, 盐溶液的介电常数吸收峰的位置与纯水的吸收峰的位置相比, 向低频段迁移. 场强为 $10 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$ 比场强为 $0 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$ 时盐溶液的损耗大, 但介电常数吸收峰的位置基本不变. 这说明大功率微波转化为氯

化钠水溶液中团簇里的分子间势能时, 并不影响盐溶液的极化损耗.

5 结论

理论和实验研究表明, 微波频率下, 当场强超过 $10 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$ 时恒温氯化钠水溶液中 $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 和 $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 团簇里的氢键寿命随微波场强增加相应增加. 这是由于微波能量会部分转化为氯化钠水溶液中团簇里的分子间势能, 并使得氢键形成的概率和团簇结构发生变化. 这种团簇结构的变化及溶剂化结构变化引起的电导率变化是微波作用下氯化钠水溶液非平衡态系统中典型的非线性响应, 计算与实验结果一致. 这种效应是一种可能的非热效应.

References

- Hamed, H. S.; Owen, B. B. *The physical chemistry of electrolyte solutions*. New York: Reinhold, 1958
- Hubbard, J. B.; Wolynes, P. G. *The chemical physics of solvation*. New York: Elsevier, 1988
- Caillol, J. M.; Levesque, D.; Weis, J. J. *J. Chem. Phys.*, **1986**, **85**: 6645
- Wei, D.; Patey, G. N. *J. Chem. Phys.*, **1991**, **94**: 6795
- Zhou, J.; Zhu, Y.; Wang, W. C.; Lu, X. H.; Wang, Y. R.; Shi, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2002**, **18**(3): 207 [周健, 朱宇, 汪文川, 陆小华, 王延儒, 时钧. *物理化学学报*, **2002**, **18**(3): 207]
- Gaiduk, V. I.; Crothers, D. S. F. *J. Molecular Structure*, **2006**, **798**: 75
- Asaki, M. L. T.; Redondo, A.; Zawodzinski, T. A.; Taylor, A. J. *J. Phys. Chem.*, **2002**, **116**: 8469
- Peyman, A.; Gabriel, C.; Grant, E. H. *Bioelectromagnetics*, **2007**, **28**(4): 264
- Chandra, A.; Bagchi, B. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **110**: 10024
- Amalendu, C. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **112**: 1876
- Kuang, F. H. *J. IEEE Trans.*, **1991**, **29**(1): 48
- Stuerga, D. A. C. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, **1996**, **31**(2): 101
- Noltemann, K.; Hilland, J.; Kaatz, U. *J. Phys. Chem.*, **1997**, **101**: 6864
- Babajanyan, A.; Kim, J.; Kim, S.; Lee, K.; Friedman, B. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **89**: 183504
- Motohiko, T.; Motoyasu, S. *J. Chem. Phys.*, **2007**, **126**: 034509
- Christian, J. B.; Matt, K. P.; Tyler, J. F. D. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **124**: 024327
- Lalith, P.; Max, L. B. *J. Chem. Phys.*, **1991**, **95**: 1954
- Yuri, P. K. *J. Chem. Phys.*, **2005**, **123**: 094503
- Honeycutt, R. L. *Phys. Rev. A*, **1992**, **45**(2): 600
- Fox, R. F. *Phys. Rev. A*, **1988**, **38**(11): 5938
- Roberts, J. A.; Zhang, X.; Zheng, Y. *J. Chem. Phys.*, **1994**, **100**(2): 1503
- Stogryn, A. J. *IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques*, **1971**, **19**: 7336
- Gaiduk, V. I.; Tseitlin, B. M.; Crothers, D. S. F. *J. Mol. Liq.*, **2000**, **89**: 81
- Chritian, P. P.; Mark, S. G. *J. Phys. Chem.*, **1999**, **103**: 4162