

质子化丙酮分子团簇的结构和振动光谱*

许雪松^{a, b}, 胡 湛^a, 金明星^a, 刘 航^a, 丁大军^{a, **}

(a. 吉林大学原子与分子物理研究所, b. 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130012)

摘 要: 用密度泛函 B3LYP/6-31G(d) 方法, 对质子化丙酮分子团簇 $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n\text{H}^+$ ($n=1\sim7$) 弱相互作用体系进行了全自由度能量梯度优化, 得到了该系列团簇的稳定结构及其对应的体系能量. 通过对构型的分析得出了质子化丙酮分子团簇 $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n\text{H}^+$ ($n=1\sim7$) 的生长规律. 计算了中性丙酮分子团簇体系的质子亲和能并总结出其变化趋势. 分析讨论了质子化团簇的红外振动光谱, 发现质子化团簇的振动光谱普遍较中性环型团簇的振动光谱复杂, 最强的振动峰来源于质子在溶剂壳中两个氧原子之间的振动, 而且随着团簇尺寸的增加羰基的伸缩振动峰的数目也随之增多.

关键词: 质子化; 团簇; B3LYP 方法; 振动光谱

中图分类号: O641 文献标识码: A

Structures and Vibrational Spectra of Protonated Acetone Clusters*

Xu Xuesong^{a, b}, Hu Zhan^a, Jin Mingxing^a, Liu Hang^a, Ding Dajun^{a, **}

(a. Institute of Atomic and Molecular Physics, b. State Key Laboratory of
Theoretical and Computational Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract The stable structures and vibrational spectra of protonated acetone molecule clusters with different sizes $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n\text{H}^+$ ($n=1\sim7$) are calculated at the 6-31G(d) level by means of density functional theory (B3LYP) quantum chemical calculations. The corresponding energies are analyzed at the level B3LYP/6-311+G(3df, 2p) in order to obtain more accurate results. The proton affinity of neutral cyclic acetone molecule clusters increases with the increasing of cluster size. The calculated results show that the protonated acetone clusters have certain growth regularity with forming a solvation shell at the beginning and then new added acetone molecule attacking different active sites including the middle carbon atoms and the different methyl in solvation shell. The IR spectra of the protonated clusters are more complicate than that of neutral ones. The strongest peaks result from the movement of the proton between the two oxygen atoms in solvant shell apart from the case of $n=1$. Carbonyl stretching vibrational peaks split into the more and more and in general the corresponding intensities are weakened due to the protonation with the increasing of cluster size.

Keywords Protonated, Acetone cluster, B3LYP method, Vibrational spectrum

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (19925416, 10174026).

** Corresponding author, E-mail: dajund@mail.jlu.edu.cn Received 6 January 2003; in final form 2 April 2003.

1 引 言

当今化学、物理的许多研究课题都与表面科学相关联,而含有几个直至几百个原子或分子的 van der Waals 团簇,已经成为从分子水平上研究表面物理化学现象的理想模型.很多研究工作是围绕着对这些弱结合物的物理、化学、光学等方面的性质而展开的.在实验上,许多科学家发现,在对弱相互作用团簇进行电离(包括多光子电离、单光子电离、电子轰击电离等)的研究中,发现了一系列的质子化团簇离子^[1-5],有时这类质子化团簇离子甚至是唯一的电离产物.比如 Li 等人在对 $(C_5H_5N)_x(H_2O)_y$ 二元团簇的多光子电离实验研究中^[4],观测到几乎所有产物都是质子化的团簇离子,而对 $C_4H_5N(H_2O)_n$ 的多光子电离^[1]产物既有反应物的阳离子团簇 $C_4H_5N(H_2O)_n^+$,也有质子化的团簇离子 $C_4H_5N(H_2O)_nH^+$.众多的研究表明,质子化团簇产物的出现是由于团簇在电离解离过程中发生了簇内质子转移反应的缘故^[6-11],因此,对质子化团簇产物的研究可以为研究团簇内的化学反应过程提供一定的帮助.另一方面,质子转移反应是生物代谢中的基本过程^[12],通过对团簇内部这类化学反应的深入研究,人们能够由浅入深地了解这类化学反应的机制.随着对不同团簇体系认识的进一步加深,人们可以直接观察到随着团簇尺寸的增长反应通道发生的变化,获得随着团簇体系溶剂化效应的出现分子的化学反应性质如何改变等的信息^[13].

我们在实验中使用 355 nm 的激光研究丙酮分子的多光子电离解离过程,在得到的质谱图中没有发现丙酮分子团簇的质谱峰,却发现了质子化的团簇离子 $(CH_3COCH_3)_nH^+$ 及 $(CH_3COCH_3)_nCH_3CO^+$ 和 $(CH_3COCH_3)_nCH_3^+$ 等离子碎片 ($n \leq 12$).迄今为止,已经有研究工作涉及到质子化丙酮分子团簇的结构^[14,15],但他们研究的体系较小 ($n \leq 3$),有的还局限于半经验方法 (PM3). 本工作拟在用 DFT-B3LYP 密度泛函理论方法对丙酮的质子化团簇体系进行研究,寻找随团簇尺寸的增加质子化丙酮分子团簇的增长规律,期望对探讨这种弱相互作用体系的相互作用本质提供一定的参考.

2 计算方法

用 Gaussian98 程序对质子化丙酮分子团簇的结

构及振动光谱进行了计算.采用含电子相关效应的密度泛函 (B3LYP) 方法 (由 Becke 建议的杂化交换函数和 Lee-Yang-Parr 相关函数组成^[16-18]) 和 6-31G (d) 基组对上述体系的几何构型参数进行全优化.由于密度泛函方法在计算几何构型方面具有一定的优势,现已被广泛使用^[19,20].在优化平衡几何构型过程中,没有加任何对称性限制,对所有键长、键角和二面角参数进行优化.通过振动频率分析,确定得到的结构对应于体系的稳定构型.对稳定的质子化的丙酮分子团簇构型用 B3LYP/6-311 + G (3df, 2p) 方法计算能量.全部计算是在 Origin3800 和 PIII800 计算机上共同完成的.

3 结果与讨论

3.1 质子化团簇的构型

图 1 是在质子化丙酮分子 (如图 2 中的 $n=1$) 的形成过程中能量随 $H_{11}-O_3$ 之间距离的变化关系,从图 1 中可以看出,该质子化产物的形成是一个无能垒的反应过程,且在 $H_{11}-O_3$ 间距离为 0.098 nm 时形成稳定的质子化丙酮分子,对该结构作振动分析,虚频数为 0,表明它确实为势能面上的能量极小点,对应的构型为稳定构型.从构型上可以看出,质子化导致了丙酮分子结构的改变,即该构型并不像丙酮分子那样具有严格的 C_{2v} 对称性,相对于丙酮分子而言,质子化丙酮分子的两个甲基相对于碳骨架

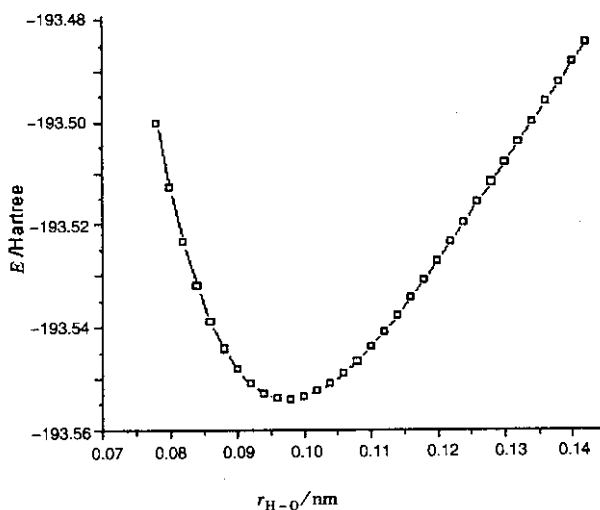


图 1 质子化丙酮分子中体系的能量随质子 $H_{11}-O_3$ 之间距离的变化关系

Fig. 1 The potential energy curve vs. the distance between H_{11} and O_3 in protonated acetone molecule

平面向相反方向转动了一个略有差异的角度, 大约为 15° , 虽然两个甲基向相反方向转动了一个角度, 但是碳原子和氧原子仍然保持在同一个平面上, 也就是说, 由于丙酮分子的质子化, 使得丙酮分子的对称性遭到破坏, 对称性降低. 再者, 相对于丙酮分子, 质子化丙酮分子中 C-O 键长也有所增加 ($0.1216 \rightarrow 0.1282 \text{ nm}$), 这从一定程度上反映了 C 原子和 O 原子之间的相互作用有所减弱. 另一方面, 由于质子化使丙酮分子电荷分布发生了重排, 中间碳上的正电荷和两端碳上的负电荷都有所增加, 氧原子上的负电荷减少, 甲基上氢原子上的正电荷相应增加, 因此, 甲基上碳原子负电性的增强和氢原子上正电性的增加使甲基上 C-H 之间相互作用进一步增强, 化学键的长度略微缩短 ($0.1097 \rightarrow 0.1094 \text{ nm}$).

图 2 是用 B3LYP/6-31G(d) 方法计算得到的质子化丙酮分子团簇 $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n\text{H}^+$ ($n = 1 \sim 7$) 的平衡几何构型. 从图 2 中可以看出, 当 $n = 2$ 时质子位于两个丙酮分子的两个氧原子的之间, 与 2 号和 1 号丙酮分子的距离分别为 0.1313 和 0.1130 nm , 离 1 号丙酮分子的距离较近, 也就是说质子与 1 号丙酮分子结合在一起的结构与图中 $n = 1$ 的结构基本相同, 但是质子与 1 号丙酮分子中氧原子的距离较 $n = 1$ 的情况有所增加, $n = 2$ 时质子为 2 个氧原子共用, 因此, 化学键 H-O 受到削弱, 尽管如此, 碳原子、氧原子加上质子仍保持在同一个平面上. 当 $n = 3$ 时, 1 和 2 号丙酮分子的碳骨架平面发生了很大的扭曲, 成一定的角度, 3 号丙酮分子则从一侧进攻 1 号丙酮分子的中间位置上的碳; 而当 $n = 4$ 时, 第 4 号丙酮分子从与 3 号对称的另一侧进攻 1 号丙酮分子中间位置上的碳. 至此已经可以看出, 1 号和 2 号丙酮分子加上质子形成了比较稳定的溶剂壳 (solvent shell), 随着团簇尺寸的增加, 增加的丙酮分子从不同的方向进攻这个溶剂壳, $n = 4$ 时, 增加的丙酮分子从两个几乎相对的方向分别进攻 1 号丙酮分子中间位置上的碳. 在图 2 中 $n = 5$ 的情况, 第 5 号丙酮在 4 个丙酮质子化团簇的基础上进攻 2 号丙酮分子中间位置上的碳, 随着团簇尺寸的进一步增加, 当 $n = 6$ 时, 第 6 号丙酮分子在 $n = 5$ 构型的基础上进攻 2 号丙酮分子的一侧的甲基, 而当 $n = 7$ 时, 第 7 号丙酮分子进攻的是 2 号丙酮分子的另一侧的甲基. 所以到 $n = 7$ 时 2 号丙酮分子被 3 个丙

酮分子进攻, 分别进攻中间碳和两侧的甲基, 而 1 号丙酮分子被两个丙酮分子进攻, 从两侧分别进攻中间位置上的碳原子. Hirao 等曾经指出^[21], 当离子为质子时, 在形成团簇时首先形成一个 $m + 2$ 溶剂壳 (m 为与质子相邻原子上活性 H 原子的个数), 形成溶剂壳以后, 新增加的分子进攻这个溶剂壳不同的活性位. 我们的计算结果反映出的质子化丙酮团簇的增长过程与文献中报道的有机小分子质子化团簇的增长规律是相同的.

Aviyente 等人计算的 $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n\text{H}^+$ ($n = 1 \sim 3$) 的结构^[14], $n = 1$ 和 $n = 2$ 时与我们的结果相同, $n = 3$ 时的构型几乎是“T”型结构, 其中一个丙酮分子与质子 H 的距离较近, 其他两个丙酮分子与质子 H 的距离相等, 把他们 $n = 3$ 的结果作为初始构型, 按照我们的计算方法进行全优化, 优化的最终构型与图 2 中的 $n = 3$ 相同. Lee 研究小组只计算了 $n = 1$ 和 $n = 2$ 的情况^[15], 与我们所不同的是, 他们在计算 $n = 2$ 时对体系的优化加上了 C_2 对称性的限制, 因此, 并没有找到真正的势能面上的最小值所对应的最稳定的构型, 而我们的计算是没有加任何对称性限制的全优化, 并且计算的尺寸增加到 $n = 7$.

在我们以前的工作中曾经报道过中性丙酮分子团簇的构型^[22], 其中最稳定的构型为环型结构, 表 1 列出了丙酮分子中性环型团簇和质子化团簇的能量以及中性团簇的质子亲和能. 从表中的数据可以看出, 随着团簇尺寸的增加, 中性丙酮分子团簇的质子亲和能也增加.

表 1 中性环型 ($n = 1$ 除外) 团簇和质子化团簇的总能量以及中性团簇的质子亲和能 (Hartree)

Table 1 The calculated total energies E_n and E_p of neutral and protonated clusters and the proton affinity E_a of the neutral clusters (Hartree)

Species	E_n	E_p	E_a
$n = 1$	-193.148272	-193.459347	0.311075
$n = 2$	-386.298947	-386.658315	0.359369
$n = 3$	-579.452514	-579.818938	0.366424
$n = 4$	-772.604755	-772.978918	0.374163
$n = 5$	-965.756443	-966.138042	0.381599
$n = 6$	-1158.907824	-1159.291203	0.383379
$n = 7$	-1352.059189	-1352.443563	0.384374

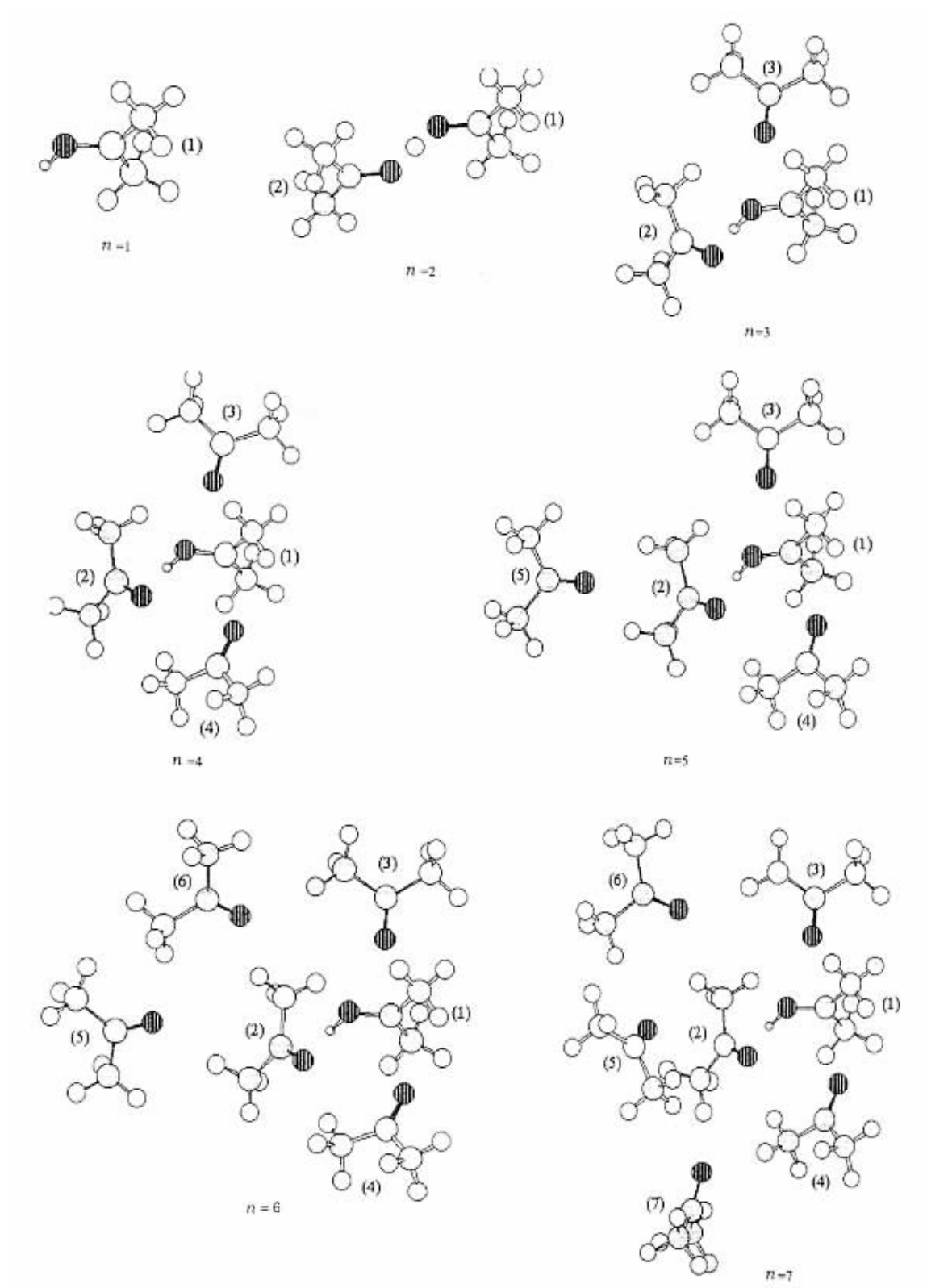


图 2 在 B3LYP/6-31G(d) 水平下计算得到的质子化丙酮分子团簇 $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n\text{H}^+$ ($n=1\sim 7$) 的平衡几何构型

Fig. 2 The optimized equilibrium geometries of the protonated acetone clusters $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n\text{H}^+$ ($n=1\sim 7$) at the B3LYP/6-31G(d) level

3.2 $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n\text{H}^+$ ($n=1 \sim 7$) 的振动光谱

图 3 给出的是质子化团簇的红外振动光谱. 当 $n=1$ 时, 699 和 1121 cm^{-1} 振动峰分别是由 $\text{H}-\text{O}$ 的面外和面内摆动振动引起的; 在 $1300 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 有 3 个较强 ($>90 \text{ km/mole}$) 的振动峰, 在这 3 个振动峰中, 最左边的是由典型的甲基的对称变形

振动引起的, 而中间最强的峰则来源于 $\text{H}_{11}-\text{O}_3$ 的面内摆动和甲基上 $-\text{CH}_2$ 的剪式振动的复合, 右边的振动峰完全是由羰基的伸缩振动引起的, 它与中性丙酮分子的羰基伸缩峰相比, 峰的位置发生红移, 强度有所减弱; 另外振动最强的峰 (3461 cm^{-1}) 反映的是 $\text{H}-\text{O}$ 的伸缩振动.

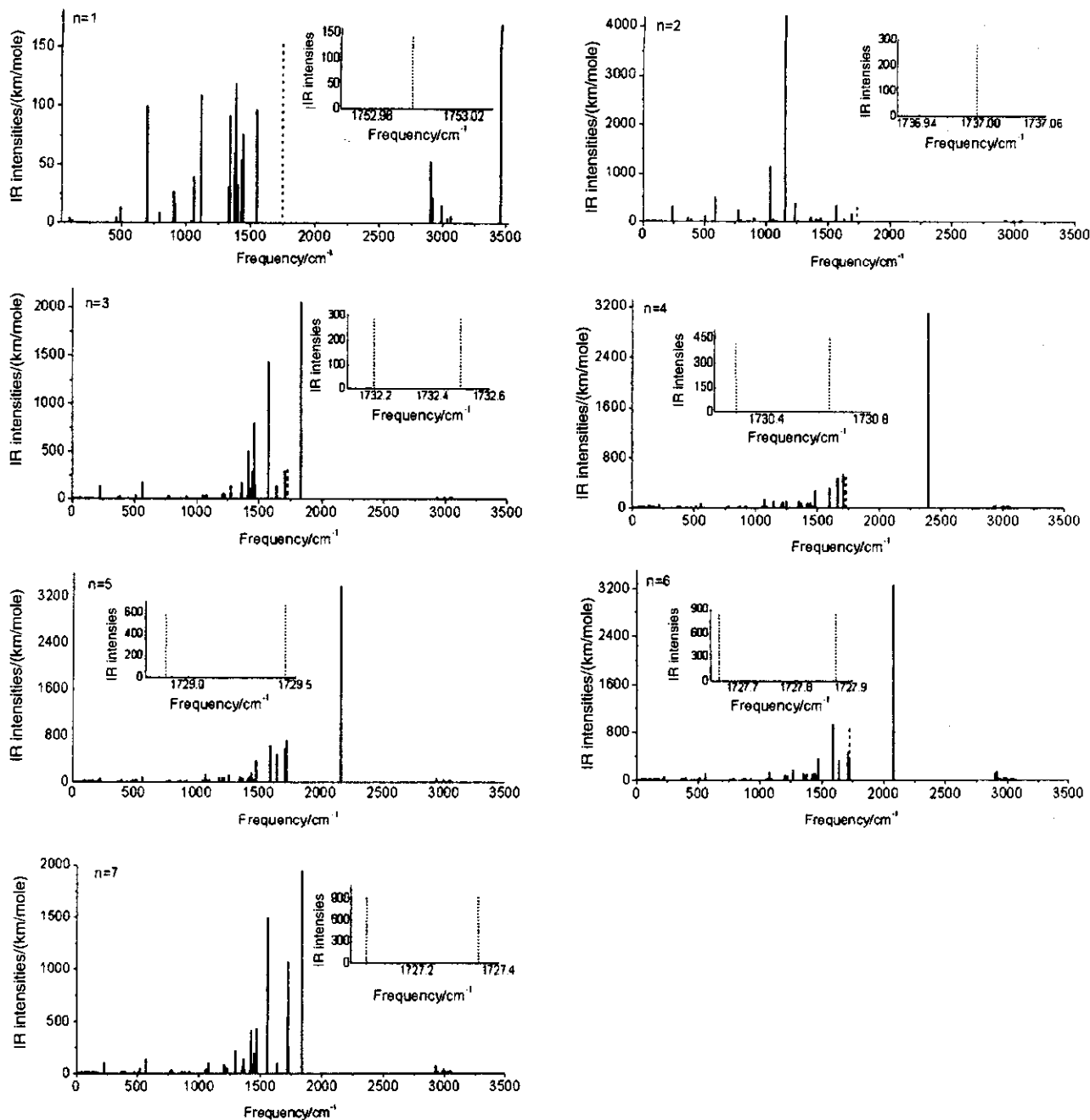


图 3 质子化团簇 $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n\text{H}^+$ ($n=1 \sim 7$) 的红外振动光谱 (振动频率: cm^{-1} ; 红外强度: km/mole)

n 为团簇的尺寸, 虚线是中性丙酮分子团簇的羰基伸缩峰, 小图是虚线部分的放大图.

Fig. 3 The vibrational spectra of protonated acetone clusters $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n\text{H}^+$ ($n=1 \sim 7$) (frequency: cm^{-1} ; intensity: km/mole)

从图 3 中 $n=2 \sim 7$ 的红外振动光谱可以看出, 由于丙酮分子团簇的质子化使得相应体系的结构发生很大的变化, 振动光谱复杂了很多, 不同尺寸团簇的振动模式有着很大的差异. 除了羰基的伸缩峰之外, 绝大多数振动峰主要都是由丙酮分子不同官能团的不同振动模式加上质子的振动共同引起的, 几乎都不是单一的振动模式, 这样指认不同尺寸团簇光谱的不同振动模式就变得非常困难. 尽管如此, 在中性丙酮分子振动谱中存在的典型振动峰在相应的质子化团簇中都有对应, 而且振动的频率和强度也发生了一定的变化, 例如: 甲基的对称变形振动、不对称变形振动、以及甲基的对称与不对称伸缩、羰基的伸缩等, 并且随着团簇尺寸的增加, 特征峰发生了劈裂, 劈裂的数目也有所增加.

在质子化丙酮分子团簇的振动光谱中, 我们最关注的是两类振动峰, 一是最强的振动峰, 二是羰基的伸缩振动峰. 下面涉及到的数字 a 、 b , a 为振动频率 (cm^{-1}), b 为振动强度 (km/mole). 最强的振动峰都来源于质子在溶剂壳中两个氧原子之间的振动, 其中 $n=2$ 时的振动强度最强达 $4192 b$, 是所有尺寸团簇中振动强度最强的振动峰; 质子在溶剂壳中两个氧原子之间的振动频率 $n=2$ 时最低, 并且振动频率从 $n=2$ 到 $n=4$ 逐渐升高, 分别为 1154 、 1836 、 $2398 a$, 从 $n=4$ 到 $n=7$ 则逐渐降低分别为 2398 、 2162 、 2085 、 $1837 a$. 还有一些振动峰也与质子在两个氧原子之间的振动有关, 这种情况质子不是在两个氧原子的连线上振动, 而是在两个氧原子连线的准垂线上振动, 该垂线近乎平行于 1 号或 2 号丙酮分子的平面, 如 $n=3$ 时 $1279 a$ ($125 b$) 处的振动峰、 $n=4$ 时 $1486 a$ ($254 b$) 处的振动峰等, 它们的振动强度较质子在两个氧原子连线上的振动强度要弱得多. 另外一大类比较强的振动峰就是羰基的伸缩振动, 随着团簇尺寸的增加, 羰基伸缩峰的劈裂程度也增加. $n=2$ 时的羰基伸缩振动是 1 号和 2 号分子中两个羰基的共同振动, 有两个振动频率, 分别为 $1636 a$ ($39 b$) 和 $1697 a$ ($151 b$); $n=3$ 时除 1 号和 2 号的羰基伸缩 $1641 a$ ($130 b$) 振动外, 还有 3 号丙酮羰基的单独伸缩振动 $1709 a$ ($287 b$); $n=4$ 时则除 1 号和 2 号的羰基伸缩 $1599 a$ ($292 b$) 和 $1665 a$ ($458 b$) 之外, 还有 3 号和 4 号羰基的共同伸缩 $1714 a$ ($530 b$); $n=5$ 时, 1 号和 2 号的伸缩振动频率为 $1601 a$ ($609 b$) 和 $1649 a$ ($463 b$), 3 号和 4 号的共同伸缩振动频率为 $1717 a$ ($558 b$), 此外还增加

了 5 号丙酮羰基的单独伸缩 $1726 a$ ($260 b$); $n=6$ 时, 1 号和 2 号的伸缩振动频率为 $1598 a$ ($917 b$) 和 $1641 a$ ($309 b$), 3 号和 4 号的共同伸缩振动频率为 $1715 a$ ($449 b$) 和 $1720 a$ ($103 b$), 5 号丙酮羰基的单独伸缩振动频率为 $1725 a$ ($386 b$), 此外还增加了 6 号丙酮羰基的单独伸缩振动 $1727 a$ ($225 b$); $n=7$ 时的羰基伸缩更为复杂, 仍然有 1 号和 2 号分子中两个羰基的共同振动 $1642 a$ ($88 b$)、3 号和 4 号分子中两个羰基的共同振动 $1716 a$ ($532 b$), 其他羰基的伸缩振动都是多个羰基的复合振动, 振动峰 $1720 a$ ($51 b$) 主要是进攻溶剂壳中中间碳位的 3、4、5 号丙酮分子羰基的振动, 振动峰 $1725 a$ ($311 b$) 主要是除溶剂壳以外的其他 5 个丙酮分子中羰基的振动, 而 $1729 a$ ($156 b$) 振动峰 4、5、7 号丙酮分子中的羰基的振动较强, $1730 a$ ($239 b$) 振动峰则主要来源于 6 号丙酮分子中的羰基的伸缩振动. 我们在图 3 给出了中性环形丙酮分子团簇的最强振动峰, 他们完全来自羰基的伸缩振动, 中性环型团簇的振动峰显示出 $n=1$ 和 $n=2$ 时只有单一伸缩峰, 当 $n=3 \sim 7$ 时羰基的伸缩振动峰匹裂成双峰, 且随着团簇尺寸的增加, 羰基振动峰发生红移的同时振动强度逐渐增加. 如果把质子化团簇与中性环型团簇的羰基伸缩峰相比, 除 $n=7$ 的两个振动峰之外总体来说有一定程度的红移, 振动峰的强度由于质子化使得羰基的伸缩振动强度有所减弱, 而羰基伸缩振动的劈裂程度却大大增加. 另外, 从图 3 可以看出频率为 $3000 a$ 附近甲基 $-\text{CH}_3$ 的对称伸缩与不对称伸缩区, 不同尺寸团簇它们的振动强度都比较弱, 在图中几乎反映不出来.

4 结 论

1. 计算结果反映出质子化丙酮分子团簇的生长规律, 即 $n=1$ 时是单分子的质子化, 而当 $n=2$ 时便形成了溶剂壳, 质子位于两个丙酮分子之间, 且离其中的一个分子的距离较近, 两个丙酮分子并不是完全等价的, 碳原子和质子几乎在同一个平面上, 随着团簇尺寸的增加, 开始有丙酮分子进攻与质子距离较近的丙酮分子的中间位置上的碳原子, 这种进攻方式终止于 $n=4$; 随着团簇尺寸的进一步增大, 开始有丙酮分子进攻溶剂壳中另外一个丙酮分子的 3 个不同的位置, 先是中间碳 ($n=5$), 然后是两侧的甲基 ($n=6$ 和 $n=7$).

2. 丙酮分子团簇的质子亲合能随着团簇尺寸

的增加而增加.

3. 质子化丙酮分子团簇的振动峰较对应的中性环型团簇的振动峰复杂,最强的振动峰是由质子在溶剂壳中两个氧原子连线上的来回振动引起的,其振动强度比羰基的伸缩振动强度强的多,羰基伸缩振动峰的劈裂程度随着团簇尺寸的增加而增加.

参 考 文 献

- [1] Li Y , Liu X H , Wang X Y , Lou N Q. *J. Phys. Chem. A* , 1999 , **103** :2572
- [2] Shinohara H , Nagashima U , Nishi N. *Chem. Phys. Lett.* , 1984 , **111** :511
- [3] Xia P , Garvey J F. *J. Phys. Chem.* , 1995 , **99** :3448
- [4] Li Y , Lu R C , Hu Y J , Wang X Y. *Chem. Phys. Lett.* , 2001 , **333** :153
- [5] Zhang Bailin (张柏林) , Mu Xiaolan (牟晓兰) , Wang Xiuyan (王秀岩) , Lou Nanquan (楼南泉). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2002 , **15** :181
- [6] Gellene G I , Porter R F. *J. Phys. Chem.* , 1984 , **88** :6680
- [7] Misaizu F , Houston P L , Nishi N , Shinohara H , Kondow T , Kinoshita M. *J. Phys. Chem.* , 1989 , **93** :7041
- [8] Wei S , Purnell J , Buzza S A , Stanley R J , Castleman A W Jr. *J. Chem. Phys.* , 1992 , **97** :9480
- [9] Wei S , Purnell J , Buzza S A , Castleman A W Jr. *J. Chem. Phys.* , 1993 , **99** :755
- [10] Castleman A W Jr , Wei S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* , 1994 , **45** :685
- [11] Bernstein E R. *Annu. Rev. Phys. Chem.* , 1995 , **46** :197
- [12] Mitchell P. *Annu. Rev. Biochem.* , 1977 , **46** :996
- [13] Hineman M F , Kelley D F , Bernstein E R. *J. Chem. Phys.* , 1993 , **99** :4533
- [14] Aviyente V , Vernali T. *J. Mole. Struct. (Theochem)* , 1992 , **277** :285
- [15] Lee E P F , Dyke J M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* , 1992 , **88** :2111
- [16] Lee C , Yang W T , Parr R G. *Phys. Rev. B* , 1988 , **37** :785
- [17] Becke A D. *J. Phys. Rev. A* , 1988 , **38** :3098
- [18] Miehlich B , Savin A , Stoll H , Preuss H. *Chem. Phys. Lett.* , 1989 , **157** :200
- [19] Du Dongmei (杜冬梅) , Fu Aiping (付爱萍) , Zhou Zhengyu (周正宇) , Yu Qingsen (俞庆森). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2000 , **13** :442
- [20] Chi Xianxing (池贤兴) , Tian Shanxi (田善喜) , Xu Kezun (徐克尊). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2002 , **15** :22
- [21] Hirao K , Sano M. *Chem. Phys. Lett.* , 1982 , **87** :181
- [22] Xu Xuesong (许雪松) , Hu Zhan (胡湛) , Jin Mingxing (金明星) , Liu Hang (刘航) , Ding Dajun (丁大军). *Chem. J. Chin. Univ. (Supplement)* (高等学校化学学报 (增刊)) , 2002 , **23** :255