

# 1 $\beta$ -取代方酸衍生物非线性光学性质的从头算和半经验方法的比较研究\*

王传明, 卑凤利, 杨绪杰, 陆路德, 汪信\*\*

(南京理工大学材料化学实验室, 南京 210094)

**摘要:** 利用从头算 HF 方法在 6-31G\* 基组水平下, 全优化计算了 1  $\beta$ -取代方酸衍生物体系 Sq1 ~ Sq12 的分子几何和优化构型下的电子结构. 以优化后的构型为基础, 应用 CIS/6-31G\* 方法计算了电子光谱. 同时应用从头算 CPHF/6-31G\* 方法和半经验 FF/AM1、FF/PM3、FF/MNDO 有限场方法计算了分子的二阶非线性光学系数, 并对这四种计算方法的结果进行了系统的比较. 结果表明, 1  $\beta$ -取代方酸衍生物的二阶非线性光学系数( $\beta_0$ )受五员杂环的影响较大, 引入吡咯、噻唑和恶唑五员杂环能提高其  $\beta_0$ , 含两个杂原子的五员环与方酸碳四员环相连的位置对  $\beta_0$  也有很大的影响.

**关键词:** 方酸; 二阶非线性光学系数; CPHF 方法; 有限场方法

中图分类号: O641 文献标识码: A

## Comparison of Nonlinear Optical Properties of 1 $\beta$ -substituted Squaraine Derivatives by *ab initio* and Semiempirical Method\*

Wang Chuanming, Bei Fengli, Yang Xujie, Lu Lude, Wang Xin\*\*

(Materials Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

**Abstract** The structures of 1  $\beta$ -substituted squaraine derivatives Sq1 ~ Sq12 were fully optimized by *ab initio* HF method with 6-31G\* basis set level, and the electronic structures of Sq1 ~ Sq12 were also calculated. Based on the optimized structures, the electronic spectra were obtained by the CIS/6-31G\* method, which suggested that the max absorption wavelength mainly resulted from the electronic transition from HOMO to LUMO. The second nonlinear optical coefficients( $\beta_0$ ) were calculated using *ab initio* CPHF method at 6-31G\* basis set level and FF/AM1, FF/PM3, FF/MNDO, FF/MINDO3 methods. A systematic comparison between the results was carried out. It indicated that the second nonlinear optical coefficients were affected dramatically by the properties of five-membered hetero-rings.  $\beta_0$  can be enhanced by introducing pyrrole, thiazole and oxazole. The position of five-membered rings containing two heteroatoms which were connected with four-membered squaraine rings also affected  $\beta_0$ .

**Keywords** Squaraine, Second-order nonlinear optical coefficient, CPHF method, Finite field method

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province( BK2003097 )

\*\* Corresponding author, Email: Wxin@public1.ptt.js.cn Tel: 025-84315054; Fax: 025-84432747

Received 19 November 2003; in final form 9 April 2004.

## 1 前 言

1,3-取代方酸衍生物作为一种多用途功能材料,在有机光导体、光盘信息记录与存储、液晶显示、近红外增感剂、有机太阳能电池、光热致变色材料、气敏传感器、光引发剂等领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。近年来,1,3-取代方酸衍生物的非线性光学性质的研究受到广泛重视,这是由于它们具有较大的二阶和三阶非线性光学系数。考虑到1,3-方酸分子四员环是一个具有强吸电子能力的芳香共轭体系,如果在其两端用推电子基修饰,将形成D-A-D结构,实验和理论计算表明此类分子具有较大的二阶非线性光学系数<sup>[2-5]</sup>。另外,一种有效的二阶非线性光学材料除了要有较强的非线性响应外,而且还要有良好的热、光和化学稳定性。近年来,许多研究工作通过将杂环(如吡啶、噻吩和噻唑等)引入非线性光学体系以提高这些分子的稳定性和NLO特性<sup>[6-11]</sup>。因此,我们以1,3-二(4-氨基苯基)方酸菁染料为原始分子,用九种五员杂环取代一个苯环形成1,3-非对称取代方酸衍生物,因此,设计的这几种分子在具有较大非线性光学系数的同时,可能又具有良好热、光和化学稳定性。

目前有机分子非线性光学性质的理论研究大多局限于ZINDO/CI-SOS、INDO/CI-SOS、有限场等半经验的方法<sup>[12,13]</sup>,然而,采用半经验方法的一个显著缺点是其计算结果存在较大的误差,这是因为半经验方法本质上是参数优化的插值方法,对被优化的性质进行计算时可得到较好的结果,而对参数优化时未考虑的性质计算则不一定可靠。因此,采用从头算方法进行计算以减小误差是目前有机分子非线性光学性质的理论研究的一个方向<sup>[14-16]</sup>。但是用从头算方法计算有机分子的非线性光学性质,由于对计算机的计算速度和存储能力要求较高,目前只能限于体系较小的分子。对于较大体系的分子还无能为力。本工作将用从头算和各种半经验方法研究上述设计的九种分子结构和非线性光学性质之间的关系。在比较研究的基础上,检验半经验计算方法的可靠性。

## 2 基本原理和计算方法

在外电场 $F$ (电磁波或者直流电场)作用下,分子被极化,分子中的电子产生位移,可以将单个分子在外加电场诱导下的极化强度表示为分子偶极矩的

变化,即

$$\mu(F)_i = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{6} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (1)$$

或者表示为分子在外加电场作用下能量的变化

$$E(F) = E(0) - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l + \dots \quad (2)$$

式中, $i, j, k, l$ 为分子坐标系中的三个主轴方向 $x, y$ 或 $z$ ;  $\mu_i^0$ 为分子的永久偶极矩; $\alpha, \beta, \gamma$ 分别为分子的极化率、一阶超极化率(二阶非线性光学系数)和二阶超极化率(三阶非线性光学系数),它们分别为二阶、三阶、四阶张量。

可用下列式子求解线性和非线性光学系数:

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial F_j} \right|_{F=0}$$

$$\beta_{ijk} = \left. \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k} \right|_{F=0}$$

$$\gamma_{ijkl} = \left. \frac{\partial^3 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right|_{F=0}$$

或

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right|_{F=0}$$

$$\beta_{ijk} = \left. \frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right|_{F=0}$$

$$\gamma_{ijkl} = \left. \frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right|_{F=0}$$

从头算CPHF方法是利用解析微分方法求得以上各阶导数在HF水平上的解。而有限场FF方法是利用数值微分求解的。按照下式求得 $\beta$ 在 $x, y, z$ 三个方向上的空间平均值和外场频率为0时的静二阶非线性光学系数 $\beta_0$ :

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (3)$$

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum_k (\beta_{ikk} + \beta_{kik} + \beta_{kki}) \quad (4)$$

$(i, k = x, y, z)$

我们采用CPHF方法和各种半经验有限场方法计算分子的二阶非线性光学系数。CPHF计算由Gaussian98W<sup>[19]</sup>完成;各种半经验有限场计算用MOPAC 6.00<sup>[20]</sup>程序,计算过程中用关键字

PRECISE提高计算的精度. 所有工作在 Pentium VI 2.4G微机上完成,收敛精度取程序内定值.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 分子几何构型和电子结构

本工作计算研究的 1,3-取代方酸衍生物的分子结构式和原子编号见图 1. 采用从头算方法 HF/6-31G\* 对所研究分子进行几何优化,得到优化几何构型,振动分析无虚频,证明几何优化构型对应势能面上极小点. 表 1 给出分子优化后的部分键长.

有机分子材料的非线性光学性质源于共轭  $\pi$  体系的电子离域作用,优化结果表明,不同杂环取代对空间几何构型影响不大,所有分子均为准共平面

结构,有利于分子内  $\pi$  电荷的转移. 从表 1 可见,组成方酸四员环的四个碳原子所形成的键的键长在标准的碳碳单键和碳碳双键之间, C1 - O5、C3 - O6 的键长在 0.120 nm 左右,比标准的碳氧双键 (0.116 nm) 稍长,所以方酸四员环为一共轭体系. 对于用含单杂原子五员环取代的方酸衍生物, C1 - C2和 C2 - C3 的键长比 C1 - C4 和 C3 - C4 的短,而对用含三杂原子五员环取代的方酸衍生物的键长正相反. 对于与五员环相连的 C4 原子,可定性地认为五员环所含氮杂原子的个数越多、氮原子离方酸四员环越近,其 C1 - C4 和 C3 - C4 的键长越短. 如对 C3 - C4 键长, Sq1 为 0.1460 nm 最长、Sq7 为 0.1449 nm、Sq10 为 0.1456 nm,而 Sq4 最短为

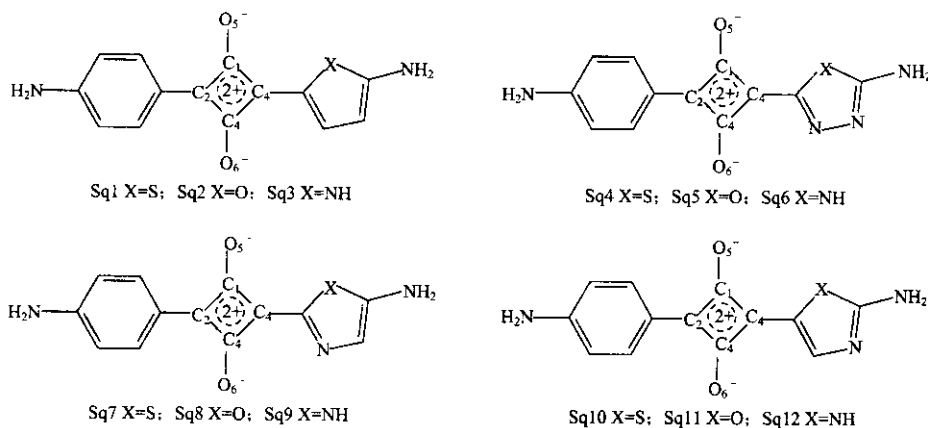


图 1 1,3-取代方酸衍生物 Sq1 ~ Sq12 的分子结构式和原子编号

Fig. 1 Molecular structures and atom labels of 1,3-substituted squaraine derivatives Sq1 ~ Sq12

表 1 分子 Sq1 ~ Sq12 的部分键长 (Å)

Table 1 Partial bond lengths (Å) of molecules Sq1 ~ Sq12

Molecules	C1 - C2	C2 - C3	C3 - C4	C1 - C4	C1 - O5	C3 - O6
Sq1	1.452	1.450	1.460	1.459	1.206	1.207
Sq2	1.451	1.444	1.462	1.469	1.204	1.209
Sq3	1.436	1.449	1.475	1.462	1.216	1.204
Sq4	1.477	1.486	1.446	1.432	1.206	1.197
Sq5	1.484	1.487	1.441	1.437	1.202	1.198
Sq6	1.470	1.485	1.448	1.429	1.212	1.197
Sq7	1.470	1.479	1.449	1.437	1.207	1.199
Sq8	1.475	1.478	1.445	1.442	1.203	1.200
Sq9	1.453	1.471	1.459	1.439	1.215	1.198
Sq10	1.455	1.454	1.456	1.454	1.206	1.206
Sq11	1.459	1.453	1.453	1.459	1.203	1.207
Sq12	1.445	1.455	1.465	1.453	1.213	1.203

0.1446 nm, 对其它五员环也有同样的结果.

表 2 中列出了体系部分原子的净电荷分布. 从表 2 可见, 所有分子的 C1、C3 呈正电性, C2、O5、O6 呈负电性, 除 Sq1、Sq10 分子外, C4 也呈负电性. 整个方酸四员环呈负电性, 说明其为吸电子结构单元,

且对与含相同杂原子个数的五员环相连的方酸四员环转移给方酸四员环的电荷按五员环所含杂原子 S、O、NH 的顺序增大(如  $Sq1 < Sq2 < Sq3, Sq4 < Sq5 < Sq6, Sq7 < Sq8 < Sq9, Sq10 < Sq11 < Sq12$ ), 也即表明方酸四员环的吸电子能力受到五员环的影响.

表 2 分子 Sq1 ~ Sq12 中部分原子的净电荷分布( e )  
Table 2 Net charge distribution( e ) of partial atoms in molecules Sq1 ~ Sq12

Molecules	C1	C2	C3	C4	O5	O6	Total
Sq1	0.449053	-0.060954	0.458587	0.015646	-0.647043	-0.656191	-0.440902
Sq2	0.465866	-0.073600	0.451105	-0.077820	-0.630197	-0.659955	-0.524601
Sq3	0.446281	-0.085057	0.466290	-0.066617	-0.693217	-0.637272	-0.569592
Sq4	0.451650	-0.026055	0.488942	-0.049595	-0.646548	-0.602400	-0.384006
Sq5	0.473049	-0.030752	0.489013	-0.169435	-0.623947	-0.604260	-0.466332
Sq6	0.448999	-0.024523	0.489924	-0.108347	-0.676736	-0.596971	-0.467654
Sq7	0.449482	-0.030982	0.483063	-0.037198	-0.648687	-0.609854	-0.394176
Sq8	0.468894	-0.036209	0.482413	-0.145354	-0.629334	-0.612623	-0.472213
Sq9	0.442958	-0.040238	0.484805	-0.083319	-0.688756	-0.603381	-0.487931
Sq10	0.448408	-0.051398	0.459210	0.011282	-0.644394	-0.650308	-0.427200
Sq11	0.466355	-0.054704	0.452985	-0.084006	-0.625565	-0.650240	-0.495175
Sq12	0.446651	-0.063740	0.464094	-0.055888	-0.680424	-0.631670	-0.520977

The data in column "Total" are the sum of atom charge in squaraine square-ring.

### 3.2 电子光谱

在 HF/6-31G\* 几何构型优化的基础上, 应用 CIS/6-31G\* 方法计算分子的电子光谱, 计算结果见表 3. 表 3 中列出了分子的最大吸收波长  $\lambda_{\max}$  和相应

表 3 分子 Sq1 ~ Sq12 的电子光谱( HOMO  $\rightarrow$  LUMO )

Table 3 Electronic spectra( HOMO  $\rightarrow$  LUMO ) of molecules Sq1 ~ Sq12

Molecules	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$f$	Coefficient
Sq1	400.21	1.7333	0.67865
Sq2	397.82	1.7448	0.68119
Sq3	382.85	1.7895	0.68056
Sq4	371.48	1.5098	0.67779
Sq5	365.13	1.4461	0.67806
Sq6	371.35	1.5652	0.67865
Sq7	395.93	1.6226	0.67512
Sq8	391.43	1.5958	0.67506
Sq9	400.72	1.7793	0.68080
Sq10	389.54	1.6783	0.67965
Sq11	390.45	1.6831	0.68225
Sq12	384.87	1.7432	0.68209

的振子强度  $f$  及跃迁性质. 结果表明,  $\lambda_{\max}$  均在 360 ~ 400 nm, 对不同的用含相同杂原子个数的五员环取代的分子, 它们的  $\lambda_{\max}$  近乎相同, 杂原子的种类对其影响较小. 这是由于体系各分子中电子由 HOMO 向 LUMO 的跃迁对  $\lambda_{\max}$  的贡献最大, 而杂环对前线分子轨道能级差改变不大, 前线分子轨道能级见表 4. 对于用含两个杂原子的五员环取代的分子, 五员环 C2(见图 2)和方酸环相连的分子其  $\lambda_{\max}$  比五员环 C5 和方酸环相连的分子大. 一般说来, 五员环杂原子的个数越多的分子, 其  $\lambda_{\max}$  越低. 因此, 可以通过增加杂环中杂原子的个数来降低  $\lambda_{\max}$ , 增加有机分子的透明性.

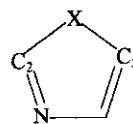


图 2 含双杂原子五员环的结构

Fig. 2 The Structure of five-membered rings containing two heteroatoms

### 3.3 二阶非线性光学性质

在 HF/6-31G\* 几何构型优化的基础上,用 CPHF/6-31G\* 从头算方法和 FF/AM1、FF/PM3、

FF/MNDO 三种半经验有限场方法分别计算了分子的静二阶非线性光学系数  $\beta_0$ , 计算结果见表 5.

表 4 分子 Sq1 ~ Sq12 的前线分子轨道能级

Table 4 Frontier MO energy level of molecules Sq1 ~ Sq12

Molecules	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO-HOMO}}/\text{eV}$	Molecules	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO-HOMO}}/\text{eV}$
Sq1	-6.60	0.32	6.92	Sq7	-7.00	-0.05	6.95
Sq2	-6.47	0.43	6.90	Sq8	-6.93	0.01	6.94
Sq3	-6.35	0.65	7.00	Sq9	-6.72	0.10	6.82
Sq4	-7.48	-0.17	7.31	Sq10	-6.85	0.22	7.07
Sq5	-7.53	-0.20	7.34	Sq11	-6.83	0.20	7.03
Sq6	-7.35	-0.13	7.22	Sq12	-6.70	0.34	7.04

表 5 体系 Sq1 ~ Sq12 分子的偶极矩  $\mu$  和二阶非线性光学系数  $\beta_0$

Table 5 The calculated values of  $\mu$  and  $\beta_0$  of molecules Sq1 ~ Sq12

Molecules	$\mu/D$	$\beta_0/10^{-30} \text{esu}$			
		CPHF	PM3	AM1	MNDO
Sq1	2.7590	35.55	29.99	28.03	20.31
Sq2	3.7657	52.84	40.10	35.53	27.66
Sq3	5.7015	76.37	64.47	66.83	62.69
Sq4	9.5433	26.88	25.10	23.29	23.50
Sq5	10.9670	35.33	36.14	30.04	28.29
Sq6	11.2477	39.28	29.39	29.80	27.35
Sq7	6.0105	56.91	30.71	35.85	38.59
Sq8	6.5443	70.20	47.05	46.20	43.23
Sq9	5.2860	40.43	14.99	25.73	31.54
Sq10	1.4510	28.53	29.14	24.61	27.22
Sq11	2.6195	24.19	17.03	12.26	12.59
Sq12	3.5128	45.42	38.54	37.29	34.66

从 CPHF 计算结果可以得出: ① 在用含单、三杂原子五员环取代的方酸衍生物中, 即五员环本身具有 C2 对称性, 其二阶非线性光学系数随五员环所含杂原子的不同而变化, 按以下顺序依次增加: 含硫类、含氧类、含氮类方酸衍生物( Sq3 > Sq2 > Sq1, Sq6 > Sq5 > Sq4 ); ② 在用含双杂原子五员环取代的方酸衍生物中, 五员环和方酸四员环相连的位置对二阶非线性光学系数有很大的影响, 如对噻唑、噁唑环而言, 用 C2 与方酸四员环相连所形成的方酸衍生物的  $\beta_0$  大于用 C5 相连的方酸衍生物( Sq7 和 Sq10、Sq8 和 Sq11 ), 但对咪唑环而言, 变化趋势

正好相反, 但影响不大( Sq9 和 Sq12 ); ③ 就  $\beta_0$  相对大小而言, 含三个杂原子的五员环取代的方酸衍生物, 其  $\beta_0$  都较小; ④ 在位置合适的情况下, 噻唑方酸衍生物的  $\beta_0$  大于噻吩方酸衍生物, 噁唑方酸衍生物的  $\beta_0$  大于咪唑方酸衍生物( Sq1 和 Sq7, Sq2 和 Sq8 ), 因此, 在共轭体系中, 引入吡咯、噻唑、噁唑五员环能提高分子的二阶非线性光学性质.

本工作所研究的 1,3-取代方酸分子具有 D-B-A-D 结构( D 为电子给体氨基, A 为电子受体方酸四员环, B 为共轭桥). 一般而言, 给体给电子能力或/和受体吸电子能力越强, 越有利提高分子的  $\beta_0$ ,

从表 2 和表 4 可见,对于用具有 C2 对称性的五员环取代的方酸衍生物,方酸四员环所带负电荷越多,即电荷转移越多,其  $\beta_0$  越大,但对于用含两个杂原子的五员环取代的方酸衍生物,五员环与方酸四员环相连的位置对  $\beta_0$  的影响作用最大. 五员环的引入,一方面增加了  $\pi$  电子的离域范围,另一方面根据与方酸四员环相连位置的不同,起到辅助给体或辅助受体的作用<sup>[7]</sup>,因此,有利于改变体系的二阶非线性光学性质. 从分子的偶极矩和  $\beta_0$  的关系上可以看出,对用含相同杂原子个数五员环取代的方酸衍生物,偶极矩越大,  $\beta_0$  越大( Sq1、Sq2、Sq3、Sq7、Sq8、Sq9 ),这可以认为当五员环的偶极矩方向与分子偶极矩方向一致,也即它们的电子流动方向一致时,增加  $\mu$  能促进分子内  $\pi$  电子转移从而提高  $\beta_0$ ,当方向相反时,增加  $\mu$  将阻碍分子内  $\pi$  电子的转移从而降低  $\beta_0$ ,但是,含咪唑五员环的方酸衍生物是个例外.

从表 5 可以得出, PM3、AM1、MNDO 三种半经验有限场方法的计算结果差别不大. 并且在上述 CPHF 计算结果的变化规律中,除了 Sq5、Sq6 的  $\beta_0$  变化趋势和 CPHF 的计算结果有差别外,但可以认为这是因为 Sq5、Sq6 的  $\beta_0$  值很接近,其它分子的  $\beta_0$  变化趋势和 CPHF 的计算结果一致. 说明在计算一些体系较大的分子或只是定性的解释分子结构和二阶非线性光学性质之间的关系时,用半经验有限场方法可以得到和从头算计算结果一致的变化规律.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Law Kock-Yee. *Chem. Rev.*, 1993, **93**: 449
- [ 2 ] Chen Chin-Ti, Marder Seth R, Cheng Lap-tak. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994: 259
- [ 3 ] Chen Chin-Ti, Marder Seth R, Cheng Lap-tak. *J. Chem. Soc. Chem.*, 1994, **116**: 3117
- [ 4 ] Yang Mingli(杨明理), Sun Zemin(孙泽民), Yan Guosen(鄢国森). *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 1999, **57**: 754
- [ 5 ] Sun Shiling(孙世玲), Su Zhongmin(苏忠民), Kan Yuhe(阚玉和), Chen Lihua(陈丽华), Zhu Yulan(朱玉兰), Ren Aimin(任爱民), Feng Jikang(封继康). *Chem. J. Chin. Univ.*(高等学校化学学报), 2002, **23**: 105
- [ 6 ] Zhang Zhenjiang(张振江), Zhou Weiqun(周为群), Shi Weiping(施卫平), Cao Yang(曹阳), Xie Chao(谢超). *J. Suzhou University*(苏州大学学报), 1999, **15**: 93
- [ 7 ] Breitung E M, Ching Fong S, Robert J M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**: 1154
- [ 8 ] Kuebler S M, Denning R G, Anderson H L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**: 339
- [ 9 ] Yokoyama Shiyoshi, Nakahma Tatsuo, Otomo Akira. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**: 3174
- [ 10 ] Albert I D L, Morley J O, Pugh D. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 8024
- [ 11 ] Jiang Aiguo(蒋爱国), Liu Yangang(刘燕刚), Gao Jian(高剑), Huang Deyin(黄德音). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1999, **12**: 441
- [ 12 ] Cao Yang(曹阳), Wang Youliang(王友良), Wang Xueye(王学业). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1990, **3**: 339
- [ 13 ] Li Zerong(李则荣), Yang Minghui(杨明晖), Yang Jie(杨捷), Tian Anmir(田安民), Yan Guosen(鄢国森). *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 1996, **54**: 955
- [ 14 ] Zhu Weihua, Wu Guoshi. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**: 9568
- [ 15 ] Sanyasi Sitha, Rao J Laxmikanth, Bhanuprakash K, Choudary B M. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**: 8727
- [ 16 ] Kamada Kenji, Ueda Minoru, Nagao Hidemi, Tawa Keiko, Sugino Takushi, Shmizu Yo, Ohta Koji. *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**: 4723
- [ 17 ] Kurtz Henry A, Stewart James J P, Dieter Kenneth M. *J. Comp. Chem.*, 1990, **11**: 82
- [ 18 ] Kanis David R, Ratner Mark A, Marks Tobin J. *Chem. Rev.*, 1994, **94**: 195
- [ 19 ] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98, Revision A. 9, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [ 20 ] Stewart J J P. Mopac6.00, Program No. 455, QCPE, Indiana University, Bloomington, 1990.