

水合/水解对 Cd(II)活性影响的密度泛函研究

夏树伟* 杨咏华 于良民

(中国海洋大学化学化工学院, 化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 用密度泛函(DFT)B3LYP 方法对 Cd(II)水合与水解产物的几何结构、电子结构、稳定性随水合/水解过程的变化以及水合/水解反应自由能进行了理论研究。结果表明, 水合产物的稳定性均优于水解产物, 水合反应钝化 Cd(II), 而水解反应活化 Cd(II); 水合物种 Cd(II)活性顺序为: $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} < \text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+} < \text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 。水解物种 Cd(II)活性顺序为: $\text{Cd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+ < \text{cis-Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 < \text{trans-Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 < \text{Cd}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2^- < \text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ 。

关键词: 镉离子; 自由能; 活性; 密度泛函

中图分类号: O641.24+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1748-05

DFT Researches on Influences of Hydration and Hydrolysis on Activity of Cd(II)

XIA Shu-Wei* YANG Yong-Hua YU Liang-Min

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education,

Chemistry and Chemical Engineering College, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100)

Abstract: Optimal geometries, charge distribution of hydration and hydrolysis species of Cd(II) and free energies of hydration and hydrolysis reactions of Cd(II) were investigated by using Density Functional Theory (DFT). Calculation results show that hydration of Cd(II) can take place spontaneously while hydrolysis can not. Hydration process passivates Cd(II) while hydrolysis process activates Cd(II). The activity sequence of Cd(II) in hydration species is $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} < \text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+} < \text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, while in hydrolysis species is $\text{Cd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+ < \text{cis-Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 < \text{trans-Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 < \text{Cd}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2^- < \text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$.

Key words: Cd(II); free energy; activity; density functional theory

在水环境中, 重金属离子的水合与水解形态及其过程直接影响其活性和可迁移性, 重金属在沉积物界面上发生的吸附-解吸行为是其大尺度迁移转化过程中的重要环节^[1], 从微观角度研究重金属离子的水合与水解形态有助于认识其迁移、转化、生物可利用性和环境毒性等。由于测试技术上的限制尚难以得到溶液中金属离子水合、水解产物的微观结构。近年来, 量化计算则成功地应用于此类体系微观结构的研究。Bernd 等^[2]用 DFT 方法研究了周期表中从 Sc(III)到 Fe(III)水合产物($[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$)的电子

结构; Dan Harris 等^[3]研究了 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的结构和不同自旋态能量。Zhu 等^[4]用 DFT 方法计算了 Zn(II)水合和水解形态。Richard 等^[5]用 DFT 方法对 Fe(III)水解过程进行了研究, 获得了 Fe(III)的水解自由能; Heitor 等^[6]用 UAHF-PCM 模型计算 $[\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_m]^{3-x}$ ($x=0, 4$)的溶剂化能, 对水解自由能进行了估算。

Cd(II)是一种具有生物聚集性的剧毒重金属离子, 它和水分子之间的作用, 如水合和水解反应, 对其在水环境中的存在形态、反应活性等具有一定的影响, 同时由于 Cd(II)是吸附可逆性很高的重金属,

收稿日期: 2008-03-14。收修改稿日期: 2008-06-12。

国家自然科学基金项目(No.20677053), 新世纪优秀人才支持计划(No.NCET-07-0783)资助。

*通讯联系人。E-mail: shuweixia@ouc.edu.cn

第一作者: 夏树伟, 女, 39 岁, 博士, 教授; 研究方向: 量子化学与胶体催化。

对环境毒害的持久性较强,因此,对 Cd(II)水合、水解反应产物的结构和活性的研究,有助于了解 Cd(II)在水环境中的存在形态,为进一步研究 Cd(II)在水体沉积物上的吸附行为以及对环境的治理提供必要的信息。

本文用 DFT 方法研究了随着水合、水解程度的加深,Cd(II)水合与水解产物的几何结构和电子结构及稳定性的变化,并讨论了水合、水解过程对 Cd(II)活性的影响。

1 计算方法

用密度泛函(DFT)B3LYP 方法,完成了 Cd(II)水合与水解产物的几何结构优化和频率分析确认(均无虚频)。对 Cd 原子采用 LANL2DZ 基组,对 O、H 原子选取 6-31G(d,p)基组。所用计算程序为 Gaussian 03 软件包,所有计算在 PIV 2400 微机上进行。

2 结果与讨论

2.1 Cd(II)水合/水解产物的优化构型

综合考虑 Cd(II)在水溶液中的水合与水解性能,

选择 Cd(II)的 3 个水合物种 $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和 5 个水解产物 $\text{Cd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$, *trans*- $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, *cis*- $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Cd}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ 为初始构型,进行结构优化,结果如图 1 所示。随着水合程度的加深,水合物种 $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 优化构型分别为四面体,变形三角双锥和八面体结构。初期水解物种 $\text{Cd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 优化构型为变形八面体。随着水解反应的进行,水分子逐渐脱离,初始构型 $\text{Cd}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3^-$ 优化过程中脱去 1 个水分子,得到五配位的 $\text{Cd}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$; 初始构型 $\text{Cd}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ 在优化过程中,2 个水分子脱离,得到四配位结构 $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ 。可见,随着水解程度的加深,Cd(II)离子水解物种的配位数逐渐减小。配体所带电荷和提供电子的能力影响金属配合物的配位数。通常,电中性配体的配位数大于负电性配体的配位数。因此,当供电子能力较强的带负电荷的 OH⁻ 取代了电中性的弱电子供体 H₂O 后,由于配体间的排斥作用及 OH⁻ 较强的提供电子的能力,使 Cd(II)水解物种的配位数降低。

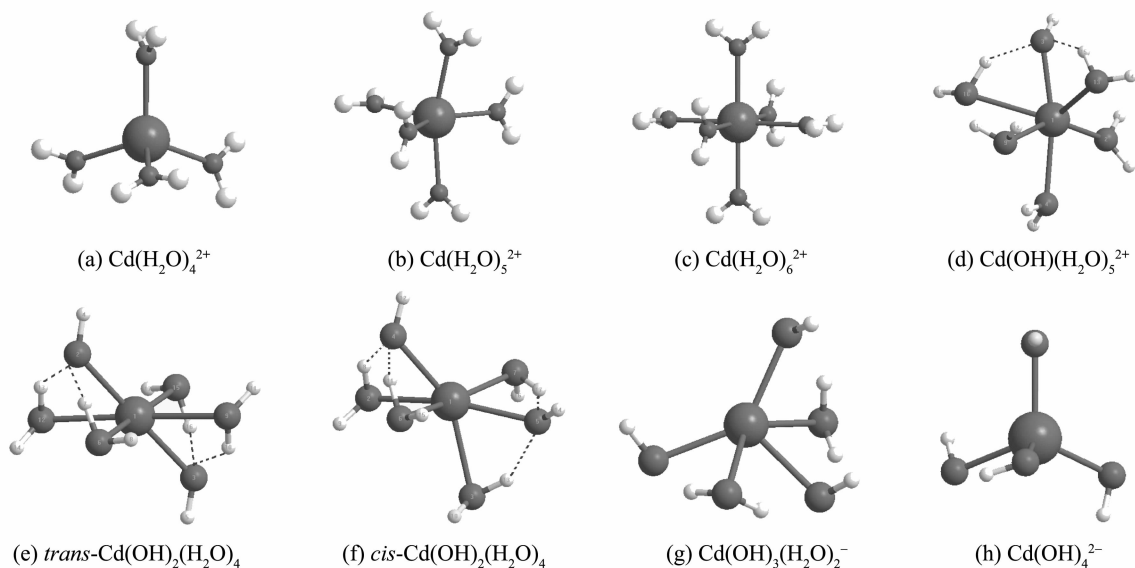


图 1 $\text{Cd}(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_n^{2-m}$ 各物种优化构型

Fig.1 Optimized structures of $\text{Cd}(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_n^{2-m}$ ($m=0\sim4$, $n=0\sim6$)

2.2 优化构型结构参数

各优化构型的键长、键角列于表 1。由表 1 可知,六水合镉 $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 中 $R_{\text{Cd-OH}_2}$ 为 0.231 2 nm,与 Bochatay^[7] 等对水锰矿吸附 Cd(II)的 EXAFS 测定结果($R_{\text{Cd-O}}=0.231$ nm)吻合良好,Ohtaki^[8] 等用 X 光散射的方法测定 $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 中的 $R_{\text{Cd-OH}_2}$ 时也得到相似

结果。

水合物种: $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 中键长 $R_{\text{Cd-OH}_2}$ 的平均值为 0.222 5 nm; $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 中 $R_{\text{Cd-OH}_2}$ 的平均值为 0.227 2 nm; $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 中为 0.231 2 nm,可见随水合程度的加深,键长 $R_{\text{Cd-OH}_2}$ 逐渐伸长,主要是由于随着配体的增加,配体间的空间位阻逐渐增大所致。

表 1 优化构型的结构参数

Table 1 Geometrical parameters for $\text{Cd}(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_n^{2-m}$ ($m=0\sim4, n=0\sim6$)

	$R(\text{Cd}-\text{OH}_2) / \text{nm}$	$R(\text{Cd}-\text{OH}) / \text{nm}$	$\theta(\text{HO}-\text{Cd}-\text{OH}) / (^\circ)$	$\theta(\text{H}_2\text{O}-\text{Cd}-\text{OH}_2) / (^\circ)$
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	0.222 5~0.222 6	—	—	126.949~107.952
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	2 256~2 296	—	—	87.171~144.544
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	0.2312	—	—	90.0
$\text{Cd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$	0.231 0~0.246 7	0.215 5	—	67.347~150.564
<i>cis</i> - $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	0.238 5~0.247 4	0.220 9~0.222 5	134.106	89.820~165.246
<i>trans</i> - $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	0.241 9~0.243 6	0.219 3~0.219 4	179.062	85.729~176.436
$\text{Cd}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$	0.241 2~0.259 4	0.213 2~0.221 6	67.645~138.302	138.300
$\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$	—	0.222 3~0.224 8	102.951~113.162	—

水解物种: $\text{Cd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$ 的优化构型如图 1(d), 其结构较水解前发生一定程度的变形, OH^- 位于八面体的顶点, 原赤道位置的 2 个水分子均偏向 OH^- , 分别与 OH^- 中的 O 原子形成分子内氢键, $R_{\text{Cd}-\text{OH}}$ 为 0.215 5 nm, $R_{\text{Cd}-\text{OH}_2}$ 为 0.231 0~2.467 nm, $R_{\text{Cd}-\text{OH}}$ 较 $R_{\text{Cd}-\text{OH}_2}$ 短, 是由于阳离子-阴离子($\text{Cd}-\text{OH}^-$)间的相互作用大于阳离子-偶极子 ($\text{Cd}-\text{OH}_2$) 间的相互作用。*trans*- $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (e) 优化结构中两羟基位于八面体顶点并发生严重倾斜, 顶点连线与赤道平面夹角 23.9° , OH^- 与赤道平面上的水分子形成氢键, 这有利于降低体系能量。*cis*- $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (f) 优化结构中两羟基一个位于顶点一个位于赤道平面, 由于两羟基间存在排斥作用及分子内氢键的形成, 分子结构变形也较大。比较 *cis*- $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 与 *trans*- $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 两种构型可以看出, 后者对称性较好, $\text{Cd}(\text{II})$ 为对称中心, 且生成热较前者低 $5.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此 *trans*- $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 较 *cis*- $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 稳定。

2.3 电子转移

$\text{Cd}(\text{II})$ 与 H_2O 、 OH^- 配位后, $\text{Cd}(\text{II})$ 与配体间发生了电子转移。表 2 为各构型中 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{O}(\text{OH}^-)$ 和 $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 所带 NBO(Natural Bond Orbital)电荷。由表 2 可知, 在水合反应过程中, 随着配体水分子数的增加 Cd 原子所带正电荷的变化不大, 仅略有降低。在水解反应过程中, 随着配体中羟基数的增加, Cd 原子上的正电荷降低明显。中心原子的电荷取决于其对配体的吸引和配体间的静电排斥的净效应。中心原子与配体间的吸引作用使中心原子获得电子, 而配体间的排斥作用使中心原子与配体间的距离增大, 阻碍了电子向中心原子转移。可见在水合物种中, Cd 原子对配体水分子的吸引作用与水分子间的排斥作用相当, 因此尽管水分子数增多, 中心 Cd 原子所带正电荷的变化很小。而水解物种中 $\text{Cd}(\text{II})$ 对羟基的吸引作用较强, 电荷由 OH^- 向中心 $\text{Cd}(\text{II})$ 转移, 随水解程度的加深 Cd 原子上的正电荷逐渐降低。

表 2 各构型中 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{O}(\text{OH}^-)$ 和 $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 所带 NBO 电荷Table 2 NBO charges on central $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{O}(\text{OH}^-)$ 和 $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ for optimized structures

	Q_{Cd}	$Q_{\text{O}(\text{OH})}$	$Q_{\text{O}(\text{H}_2\text{O})}$
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	1.771 5	—	-1.078 4~-1.078 7
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	1.764 1	—	-1.060 3~-1.069 7
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	1.760 7	—	-1.050 4
$\text{Cd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$	1.662 0	-1.215 2	-1.028 0~-1.070 3
<i>trans</i> - $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	1.608 9	-1.212 0~-1.213 8	-1.045 0~-1.047 0
<i>cis</i> - $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	1.599 7	-1.216 0~-1.217 0	-1.039 4~-1.049 3
$\text{Cd}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$	1.489 5	-1.202 7~-1.212 5	-1.052 9~-1.054 6
$\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$	1.418 6	-1.249 6~-1.256 8	—

2.4 分子轨道能级

分子的稳定性与前线分子轨道能级密切相关。分子轨道理论认为, 最高占据轨道(HOMO)、最低空轨道(LUMO)及其附近的分子轨道对活性影响最大,

因此研究前线轨道的性质可以为确定活性部位以及探讨作用机制等提供重要信息。HOMO 能级低则难被氧化或难供给电子, LUMO 能级低则易被还原或易接受电子。占据的前线分子轨道能量都为负值

时分子比较稳定。

表 3 为各优化构型的前线分子轨道能级和能级差。根据表 3 可知, Cd(II)水合物种的 LUMO 和 HOMO 轨道能量均为负值, 其值均低于各水解物种的对应轨道能量, 且各水合物种的前线轨道能级差大于水解物种的前线轨道能级差, 即 Cd(II)的水合物种较水解物种稳定。由 $\Delta E(E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}})$ 看出, Cd(II)

发生水合反应时, 随着配位水分子数的增加, 结构稳定增加。对于水解产物, 随着 OH⁻配位数的增大, 各物种稳定性逐渐降低。六配位水解产物 Cd(OH)(H₂O)₅²⁺、*cis*-Cd(OH)₂(H₂O)₄ 和 *trans*-Cd(OH)₂(H₂O)₄ 主要通过形成分子内氢键来增大体系的稳定性, 而 Cd(OH)₃(H₂O)₂²⁻、Cd(OH)₄²⁻通过减小配位数来降低配体间的静电排斥作用, 从而增大体系稳定性。

表 3 各优化构型的前线轨道能级及能差

Table 3 Energies of frontier molecular orbital and energy difference of frontier molecular orbital for Cd(OH)_m(H₂O)_n^{2-m} (*m*=0~4, *n*=0~6) optimized structures

	$E_{\text{LUMO}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{HOMO}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta E(E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Cd(H ₂ O) ₄ ²⁺	-1 033.659 4	-1 782.189 4	748.530 1
Cd(H ₂ O) ₅ ²⁺	-920.972 0	-1 706.548 7	785.575 9
Cd(H ₂ O) ₆ ²⁺	-823.278 0	-1 647.002 4	823.724 4
Cd(OH)(H ₂ O) ₅ ⁺	-456.758 2	-1 030.482 5	573.724 3
<i>trans</i> -Cd(OH) ₂ (H ₂ O) ₄	-14.204 0	-672.915 7	658.711 7
<i>cis</i> -Cd(OH) ₂ (H ₂ O) ₄	-18.378 5	-671.314 1	652.935 6
Cd(OH) ₃ (H ₂ O) ₂ ⁻	366.073 5	-222.406 1	588.479 6
Cd(OH) ₄ ²⁻	903.513 3	340.448 6	563.064 7

2.5 Cd(II)水合、水解反应的 $\Delta G_{298 \text{ K}, 101 \text{ kPa}}$

根据水合和水解反应式计算了 101 kPa, 298 K 的反应自由能:

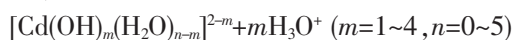
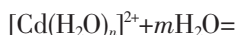
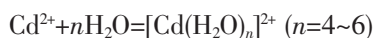


图 2 为 Cd(II)水合反应 $\Delta G_{298 \text{ K}, 101 \text{ kPa}}$ 随 H₂O 配位数的变化, 图 3 为 Cd(II)水解反应 $\Delta G_{298 \text{ K}, 101 \text{ kPa}}$ 随 OH⁻配位数的变化。由图 2 可见, Cd²⁺离子的水合反应自由能均小于零, 因此该反应能够自发进行。随着配体水分子的增多, 反应 $\Delta G_{298 \text{ K}, 101 \text{ kPa}}$ 逐渐降低, 即 Cd(II)水合生成 Cd(H₂O)₆²⁺的反应最易进行, 这一点与

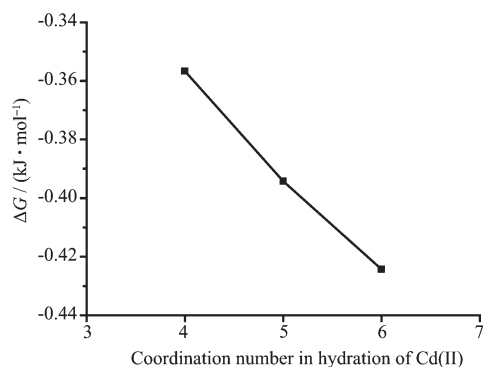


图 2 Cd(II)水合反应 $\Delta G_{298 \text{ K}, 101 \text{ kPa}}$ 随 H₂O 配位数的变化
Fig.2 $\Delta G_{298 \text{ K}, 101 \text{ kPa}}$ for hydration of Cd(II) as a function of H₂O coordination number

Dudev 的研究结果相一致^[9], 即 Cd(II)易形成六配位的配合物。

由图 3 可见, 除了由 Cd(H₂O)₆²⁺水解为 Cd(OH)(H₂O)₅²⁺时 $\Delta G_{298 \text{ K}, 101 \text{ kPa}}$ 接近零外, Cd(H₂O)₆²⁺的其他水解反应自由能均较高, 即 Cd(II)不易发生水解反应。这一点与 Cd(II)的弱水解性相一致。

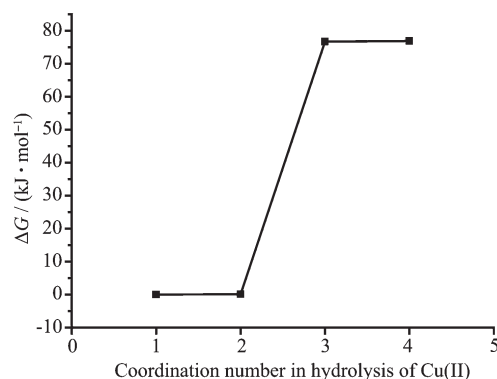


图 3 Cd(II)水解反应 $\Delta G_{298 \text{ K}, 101 \text{ kPa}}$ 随 OH⁻配位数的变化
Fig.3 $\Delta G_{298 \text{ K}, 101 \text{ kPa}}$ for hydration of Cd(II) as a function of OH⁻ coordination number

综合水合、水解反应的计算结果可知 Cd(H₂O)₆²⁺为 Cd(II)水合、水解物种的优势构型。

2.6 水合、水解反应对 Cd(II)活性的影响

图 4、5 为水合、水解物种 Cd 占前线轨道 HOMO、LUMO 及 HOMO+LUMO 百分比(Cd 占前线轨道百

分比计算方法: $x = \frac{c_{\text{Cd}}^2}{\sum_i c_i^2}$, c_{Cd} 为 Cd 的前线分子轨道

系数, c_i 为每个原子的前线分子轨道系数。)随配位数的变化情况。由图 4 可知, 水合物种中 Cd 对 HOMO 轨道的贡献很小(<2%), 且不随配体数的增加而改变, 对 LUMO 轨道的贡献随着水分子配位数的增大逐渐减小。可见, 随着水合程度的加深, Cd 接受电子的倾向逐渐减小, 即水合反应使 Cd 钝化。

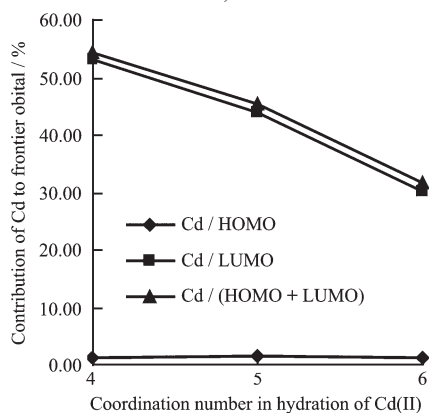


图 4 水合产物 Cd 占前线轨道百分比

Fig.4 Contribution of Cd to frontier orbital as a function of coordination number in hydration of Cd(II)

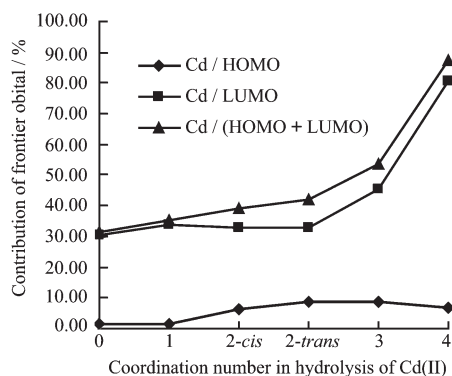


图 5 水解产物 Cd 占前线轨道百分比

Fig.5 Contribution of Cd to frontier orbital as a function of coordination number in hydrolysis of Cd(II)

水合物种中 Cd(II)活性顺序为: $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} > \text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+} > \text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 。

由图 5 可以看出各水解物种中 Cd 对 HOMO 轨道的贡献也较低(<10%), 随着 OH⁻配位数的增大, Cd 占 HOMO 轨道百分比仅略有升高。对于 $n(\text{OH}^-) < 2$ 的水解物种, Cd 对 LUMO 轨道贡献随 OH⁻配位数的增大基本不变。对于 $n(\text{OH}^-) \geq 3$ 的水解物种, Cd 对 LUMO 轨道贡献随着 OH⁻配位数的增大显著提高。可见, 随着水解程度的加深, Cd 接受电子的能力逐渐增大, 即 Cd 被活化。水解物种中 Cd(II)活性顺序为: $\text{Cd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+ < \text{cis-Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 < \text{trans-Cd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 < \text{Cd}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2^- < \text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ 。

3 结 论

Cd(II)水合物种的稳定性优于其水解物种, 水合反应能够自发进行, $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 为各水合、水解物种中的优势构型。水合反应使 Cd 钝化, 而水解反应则活化 Cd。

参考文献:

- [1] Pretorius P J, Linder P W. *Appl. Geochem.*, **2001**, *16*:1067~1079
- [2] Bernd K, Roland M. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*:3101~3112
- [3] Harris D, Loew G H. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*:3959~3965
- [4] Zhu M Q, Pan G. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*:7648~7652
- [5] Martin R L, Hay P J, Pratt L R. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*:3565~3573
- [6] Abreu H A De, Guimares L, Duarte H A. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*:7713~7718
- [7] Bochatay L, Persson P. *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, *229*:584~592
- [8] Ohtaki H, Johansson G. *Pure Appl. Chem.*, **1981**, *53*:1357~1364
- [9] Dudev M, Wang J, Dudev T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*:1889~1895