

樟脑型 β -二酮环金属铂配合物的电子光谱和二阶非线性光学性质的 DFT 研究

蔡 静 陈俊蓉 曾 薇 李 权* 骆开均 赵可清
(四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066)

摘要: 对标题化合物分子的理论研究表明, 樟脑型 β -二酮环金属铂配合物分子由基态到第一, 第二激发态的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁伴随 MLCT 电荷转移。 β -二酮羰基环上引入供电基-CH₃, -C₆H₅ 与吸电基-CF₃, -C₃F₇ 的最大吸收波长分别位于 374~410 nm 范围, 位于近紫外区。 β -二酮羰基环上和配体苯环上引入供电子基团, 樟脑型 β -二酮环金属铂配合物分子显示更良好的非线性光学性质。

关键词: β -二酮环金属铂配合物; 电子光谱; 二阶非线性光学性质; 密度泛函理论

中图分类号: O614.82*6; O641.12*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)04-0629-06

DFT Studies on Electronic Spectrum and the Second-Order Nonlinear Optical Properties of the Chiral Camphor-Derived β -diketonate

CAI Jing CHEN Jun-Rong ZENG Wei LI Quan* LUO Kai-Jun ZHAO Ke-Qing
(College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

Abstract: The theoretical studies on the title compounds show that the electronic transition from the ground state to the first and the second excited state is $\pi \rightarrow \pi^*$ with MLCT transition for chiral camphor-derived β -diketonate platinum complexes. The electron-donor groups -CH₃, -C₆H₅ and electron-accepted groups -CF₃, -C₃F₇ at β -diketonate conjugated ring are introduced, the maximal absorption wavelength are in 374~410 nm, belonging to near UV. The chiral camphor-derived β -diketonate platinum complexes display good nonlinear optical properties, with the introduction of electron-donor groups at β -diketonate conjugated ring and benzene ring.

Key words: β -diketonate platinum complexes; electronic spectra; the second-order nonlinear optical properties; density functional theory

非线性光学材料在通讯、数据存储、光信号处理等方面具有广泛的应用前景, 因此非线性光学材料综合性能的设计优化成为目前十分活跃的研究领域之一^[1-8]。含过渡金属的有机配合物因具有优良的非线性光学性质^[8-12], 愈来愈受到人们的重视。2002 年, 由 Thompson 等^[13]研究合成一类环金属铂配合物, 由于重金属铂原子所产生的强自旋-轨道耦合作用, 使原有三线态混合了某些单线态的特征, 导致禁阻的激发三线态向基态跃迁变为局部允许, 使磷光得以

顺利发射, 因此, 重金属原子铂的引入使配合物表现出更好的光学性质^[13,14]。我们科研创新团队成员合成了一组含有长链 β -二酮的环金属铂配合物^[15], 并从理论上进行了研究, 得到与实验一致的结果^[16]。由于樟脑刚性环的引入对含长链 β -二酮原有的平面结构有所破坏, 并减短其链长, 使分子间不易接触, 不产生因分子间能量传递而产生的磷光淬灭。将樟脑引入 β -二酮羰基环, 我们目前已合成出如 Scheme 1 所示的化合物 **1~4**。本文通过改变取代基在 β -二酮

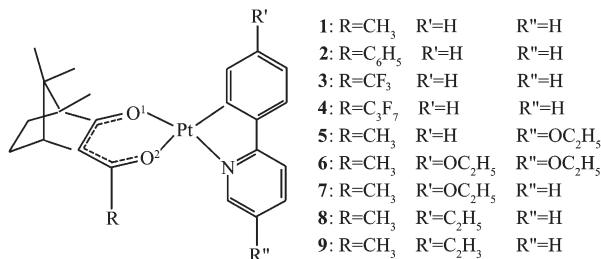
收稿日期: 2008-10-28。收修改稿日期: 2008-12-19。

国家自然科学基金(No.20472060)、四川省教育厅自然科学重点项目(No.07ZA093)、四川师范大学科研创新团队基金(No.025156)资助。

*通讯联系人。E-mail: liquan6688@163.com

第一作者: 蔡 静, 女, 32 岁, 硕士研究生; 研究方向: 材料性能与分子设计。

羰基环的性质和取代基在配体的位置,进一步从理论上研究樟脑型 β -二酮环金属铂配合物的电子光谱和二阶非线性光学性质,从而为试验合成提供合理的理论信息。



Scheme 1 Structural depictions of the nine compound molecules

1 计算方法

密度泛函理论 DFT 和含时密度泛函理论 TD-DFT 被广泛用于含过渡金属的非线性光学材料性质^[3-5,16-18]和电子激发态性质^[19-22]的计算研究。LanL2DZ 基组考虑了原子实电子的相对论效应,是计算金属配合物常用的基组及有效核势^[4,8,9]。本文使用密度泛函理论 B3LYP 方法,Pt 金属用 LanL2DZ 有效核势及基组,非金属原子用 6-31G* 基组对如 Scheme 1 所示化合物分子进行结构优化。使用优化构型,在 TD-B3LYP/6-31++G** 水平上计算电子吸收光谱。理论上采用有限场方法计算一阶超极化率四阶张量 β_{iii} ,然后计算偶极矩方向上的静态一阶超极化率 β_{μ} ,计算公式如下^[23,24]:

$$\beta_{\mu} = (\mu_x \beta_x + \mu_y \beta_y + \mu_z \beta_z) / (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (1)$$

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum_k (\beta_{ikk} + \beta_{kik} + \beta_{kii}) \quad (i, k = x, y, z) \quad (2)$$

式中 μ_x, μ_y, μ_z 分别为偶极矩在 x, y, z 方向的分量, β_i 是一阶超极化率在 i 方向的分量。

计算非线性光学性质 β 时,由于需要考虑分子中远离原子核的电子云的变化,所以增加弥散函数和极化函数很重要。由于高周期金属原子的电子数较多,内层电子的相对论效应需要考虑。对于 Pt 原子的计算我们采用常用的 LanL2DZ 基组和有效原子核势,C, H, O, N 原子分别使用 6-31G*, 6-31+G* 和 6-31++G** 基组和 B3LYP 方法分别对 1~4 分子进行静态二阶非线性光学性质的计算,讨论基组效应。

2 结果与讨论

2.1 几何结构

本文设计研究的 9 个樟脑型 β -二酮环金属铂配合物分子,其结构式和编号见 Scheme 1。优化得到的主要结构参数列于表 1。

由表 1 可见,实验测得-C₆H₅ 取代 β -二酮羰基环的单晶结构参数与理论计算值吻合较好。Pt-O¹ 键长均小于 Pt-O² 键长,说明 Pt 原子的 d 轨道与羰基 O¹ 原子孤对电子的相互作用比与羰基 O² 原子孤对电子的相互作用强,致使 Pt-O¹ 比 Pt-O² 键长短。由于 Pt 原子与苯环的相互作用强于同吡啶环的相互作用,致使 Pt-C 键长明显小于 Pt-N 键长。由二面角的数据可知,Pt 原子与苯环,吡啶环, β -二酮羰基环基本处于一个平面,使得 Pt 原子与 β -二酮羰基环易于构成大的 π 共轭体系,有利于金属 Pt 原子和共轭场之间的电荷转移(MLCT)。与文献^[16]报道含长链 β -二酮环金属铂配合物的结果一致。不同取代基的引入以及取代基的位置不同对樟脑型 β -二酮环

表 1 化合物 1~9 的主要结构参数

Table 1 Key structure parameters of title compound

	Bond lengths / nm				Bond angles / (°)							
	Pt-O ¹	Pt-O ²	Pt-C	Pt-N	O ¹ -Pt-O ²	Pt-O ¹ -C	Pt-O ² -C	C-Pt-N	NPtO ¹ O ²	NPtO ² C	CPtO ² O ¹	CPtO ¹ C
1	0.2049	0.2162	0.1984	0.2024	91.4	121.5	124.4	81.3	179.6	179.7	-179.0	-178.4
2	0.2047	0.2151	0.1984	0.2024	90.7	122.0	125.6	81.2	178.4	-176.4	175.8	-179.7
Exp.	0.2014	0.2092	0.1985	0.1992	93.0		125.9	82.7				
3	0.2057	0.2162	0.1983	0.2022	91.2	122.2	123.0	81.4	178.7	-179.5	-178.2	-179.4
4	0.2057	0.2161	0.1983	0.2023	90.6	122.6	123.6	81.4	-179.2	179.9	-178.9	-177.3
5	0.2049	0.2164	0.1986	0.2025	91.4	121.4	124.3	81.4	-175.6	178.7	-176.4	-177.7
6	0.2049	0.2165	0.1986	0.2025	91.5	121.3	124.2	81.4	-178.1	-179.8	-175.0	-179.2
7	0.2051	0.2162	0.1984	0.2025	91.5	121.4	124.3	81.4	-178.1	179.0	-179.9	-178.0
8	0.2051	0.2163	0.1985	0.2025	91.5	121.3	124.2	81.3	-179.4	180.0	-177.6	-179.0
9	0.2050	0.2161	0.1984	0.2025	91.6	121.3	124.2	81.2	179.5	-179.5	-177.0	-179.3

金属铂配合物的结构影响不大。

2.2 前线分子轨道

发光效率受发光材料的基态与激发态构成,电子跃迁和能量转移机理等多方面的影响。为探讨樟脑型 β -二酮环金属铂配合物的电子跃迁实质,在优化得到稳定构型的基础上,Pt 原子使用 LanL2DZ 基组和有效势,C、H、O、N 原子分别使用 6-31G*、6-31+G* 和 6-31++G** 基组以及 B3LYP 方法对化合物 1~4 分子进行前线轨道本征能量计算。结果列于表 2。

由表 2 列出的数据可见,随基组的增大,化合物 1~4 分子的 HOMO 能量和 LUMO 能量计算值的改变值减小,6-31+G* 和 6-31++G** 的计算结果接近,可以认为 6-31++G** 的计算结果已收敛。故对化合物 5~9 的前线轨道本征能量仅采用 6-31++G** 基函数计算。结果见表 3。

计算结果表明,9 种标题化合物分子的能隙值均在 $360 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右,说明电子由基态跃迁到激发态较容易。与长链 β -二酮环金属铂配合物的能隙值($364 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)相接近。其中由 $-\text{C}_2\text{H}_3$ 取代苯环时其 E_g 值最小,仅为 $341.81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,可以预测电子容易发生由 HOMO 到 LUMO 的跃迁。化合物 1~9 的前线分子轨道电子云密度分布基本相同,图 1 给出化合物 7 的前线分子轨道图。由图 1 可知,HOMO-1, HOMO 的电子云主要分布在 Pt 原子与 β -二酮环 π 电子以及苯环 π 电子上,LUMO 的电子云主要集中在吡啶环。而在化合物 9 中, $-\text{C}_2\text{H}_3$ 取代苯环时,LUMO 有部分电子云转移到乙烯基的 $\text{C}=\text{C}$ 双键上,属于 π^* 轨道。由此可知,化合物 1~9 从 HOMO 到 LUMO 的跃迁,电子云发生由羰基和 Pt 原子组成的共轭环与苯环到吡啶环的转移,电子转移类型是

表 2 1~4 分子前线轨道的能量和能级差

Table 2 Energy level of frontier molecular orbitals for 1~4 molecules ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

	6-31G*			6-31+G*			6-31++G**		
	$E_{\text{(HOMO)}}$	$E_{\text{(LUMO)}}$	E_g	$E_{\text{(HOMO)}}$	$E_{\text{(LUMO)}}$	E_g	$E_{\text{(HOMO)}}$	$E_{\text{(LUMO)}}$	E_g
1	-509.43	-152.17	357.26	-532.29	-178.98	353.31	-533.03	-180.32	352.71
2	-512.81	-149.15	363.66	-536.31	-176.22	360.09	-537.10	-177.62	359.48
3	-540.83	-167.24	373.59	-566.61	-195.52	371.09	-567.24	-196.75	370.49
4	-539.51	-174.23	365.28	-565.74	-203.42	362.32	-566.35	-204.66	361.69

表 3 化合物 1~9 前线轨道的能量和能级差

Table 3 Energy level of frontier molecular orbitals for compound 1~9 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$E_{\text{(HOMO)}}$	-533.03	-537.10	-567.24	-566.35	-518.09	-507.96	-529.48	-529.54	-534.81
$E_{\text{(LUMO)}}$	-180.32	-177.62	-196.75	-204.66	-156.56	-144.22	-168.27	-175.36	-193.00
E_g	352.71	359.48	370.49	361.69	361.53	363.74	361.21	354.18	341.81

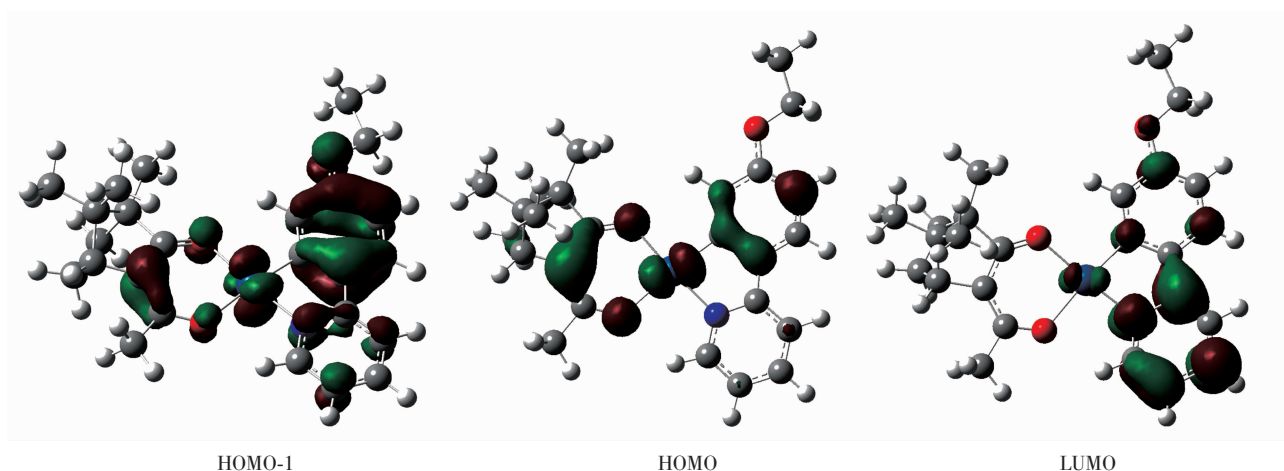


图 1 化合物 7 的前线分子轨道

Fig.1 Frontier molecular orbital of compound 7

$\pi \rightarrow \pi^*, n \rightarrow \pi^*$ 。

2.3 电子吸收光谱

在 TD-B3LYP/6-31++G** 水平上计算得到电子由基态到第一、第二激发态的垂直激发能 E_v 和振子强度 f , 吸收波长 λ , 获得樟脑型 β -二酮环金属铂配合物的电子吸收光谱, 见表 4。

由表 4 可见, 与实验值相比, 计算结果偏高 50 nm 左右, 这可能是 TDDFT 方法带来的系统误差。另外, 实验值均是在四氢呋喃溶液中的测量结果, 而计算结果为理想单分子状态, 这也是造成两者绝对值偏差的原因之一。供电子基-CH₃、-C₆H₅ 取代樟脑型 β -二酮, 其最大吸收波长(振子强度最大)分别为 374 和 409 nm, 对应跃迁分别为 HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO 和 HOMO $\rightarrow$ LUMO, 可能由于苯环的共轭性对 β -二酮羰基环产生较大影响。吸电子-CF₃、-C₃F₇ 基团取代樟脑型 β -二酮, 电子跃迁为 HOMO $\rightarrow$

LUMO, 振子强度 f 变小, 因此, 吸电子基团的引入可能导致樟脑型 β -二酮环金属铂配合物的非线性光学性质减弱。乙烯基-C₂H₃ 取代苯环时, 最大吸收波长为 388 nm, 位于近紫外区, 这是因为乙烯基与苯环产生了共轭效应。在苯环或吡啶环上引入供电子基团, 最大吸收波长仍位于紫外区, 波长范围在 364~371 nm 内。对于-CH₃、-OC₂H₅、-C₂H₃ 等供电子基团的引入, HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁对化合物分子的最大吸收光谱贡献最大, 均在 62% 左右。而引入吸电子基团-CF₃、-C₃F₇, 对于化合物分子的最大吸收光谱贡献主要来源于 HOMO $\rightarrow$ LUMO 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 仍在 65% 左右。重金属的配合使得电子由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的同时伴随金属到配体的电荷转移 (MLCT), MLCT 的电荷转移跃迁是此类配合物的一种普遍现象, 正是这种跃迁使环金属铂配合物能发射磷光。与我们的实验结果一致。

表 4 化合物 1~9 分子的电子光谱

Table 4 Electronic spectra of molecule of compound 1~9

Species	λ / nm	f	E_v / eV	Major contributions	λ_{exp} / nm
1	409.60	0.0436	3.027 0	HOMO $\rightarrow$ LUMO (61.3%)	328
	374.36	0.048 3	3.311 9	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (60.9%)	
2	409.81	0.042 0	3.025 4	HOMO $\rightarrow$ LUMO (62.1%)	356
3	398.63	0.037 8	3.110 3	HOMO $\rightarrow$ LUMO (65.2%)	350
4	397.27	0.036 7	3.120 9	HOMO $\rightarrow$ LUMO (65.2%)	354
5	403.29	0.026 7	3.074 3	HOMO $\rightarrow$ LUMO (64.4%)	
	364.41	0.036 7	3.402 4	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (60.3%)	
6	395.79	0.033 4	3.132 6	HOMO $\rightarrow$ LUMO (65.9%)	
	364.42	0.079 9	3.402 2	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (67.2%)	
7	396.04	0.043 5	3.130 6	HOMO $\rightarrow$ LUMO (60.3%)	
	369.10	0.090 6	3.359 1	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (59.0%)	
8	407.05	0.041 4	3.045 9	HOMO $\rightarrow$ LUMO (61.8%)	
	371.00	0.057 8	3.341 9	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (61.0%)	
9	420.75	0.063 0	2.946 7	HOMO $\rightarrow$ LUMO (62.4%)	
	388.53	0.084 6	3.191 1	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (61.9%)	

2.4 二阶非线性光学性质

使用 6-31G*, 6-31+G* 和 6-31++G** 基组 和

B3LYP 方法对化合物 1~4 分子的偶极矩和二阶非线性光学性质计算结果见表 5。

表 5 化合物 1~4 分子的偶极矩和二阶非线性光学性质

Table 5 Dipole μ and second-order nonlinear optical property β of compound 1~4

	6-31G*		6-31+G*		6-31++G**	
	μ / Debye	β_μ / 10^{-30} esu	μ / Debye	β_μ / 10^{-30} esu	μ / Debye	β_μ / 10^{-30} esu
1	1.074 3	12.515 5	1.087 2	11.326 2	1.088 4	11.364 5
2	1.083 9	10.730 4	1.071 6	10.670 6	1.067 2	10.845 3
3	0.882 3	9.073 7	0.873 1	6.924 0	0.863 9	7.189 1
4	0.868 3	6.207 2	0.924 8	3.420 4	0.915 7	2.315 1

从表 4 看出,6-31+G* 和 6-31++G** 计算的偶极矩 μ 和二阶非线性光学性质 β_μ 很接近,认为计算结果已经达到收敛,因此用 6-31++G** 基函数对 1~9 化合物分子的二阶非线性光学性质进行计算研

究。结果见表 6。

影响 β 值的主要因素有基态偶极矩 μ_{ge} ,激发态的偶极矩 μ_{ee} ,跃迁矩 μ_{ge} 和跃迁能 E_{ge} ,如公式(3)所示^[4]:

$$\beta \propto (\mu_{ee} - \mu_{ge}) \mu_{ge}^2 / E_{ge}^2 \quad (3)$$

表 6 化合物 1~9 的偶极矩((单位为 Debye)和二阶非线性光学性质(单位为 10^{-30} esu)
Table 6 Dipole μ and second-order nonlinear optical property β of compound 1~9 (10^{-30} esu)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
μ	1.088 4	1.067 2	0.863 9	0.915 7	1.853 7	1.626 1	0.785 3	0.820 4	1.155 6
β_x	14.415 4	-9.437 6	8.329 3	1.076 0	12.15 2	18.680 6	6.749 6	10.847 6	13.779 4
β_y	-7.832 5	11.180 0	7.760 1	-9.584 2	2.607 1	-7.334 1	-25.160 8	-15.854 4	-17.545 7
β_z	0.090 3	0.175 9	0.119 8	0.777 0	0.131 2	-0.139 2	0.253 5	0.104 6	0.170 7
β_μ	11.364 5	10.845 3	7.189 1	2.315 1	7.479 6	19.729 4	23.619 6	15.947 3	18.508 2

高的 β 值要求有低的激发能,激发态与基态偶极矩差值大,大的振子强度。由表 6 的计算结果和公式(3)分析可得,(1) β -二酮羰基环上引入不同性质的取代基时, β_μ 值递减顺序为, $-\text{CH}_3 > -\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{CF}_3 > -\text{C}_3\text{F}_7$ 明- CH_3 ,- C_6H_5 供电子基团的引入更有利于樟脑型 β -二酮环金属铂配合物的非线性光学性质响应。强吸电子基团- C_3F_7 使樟脑型 β -二酮环金属铂配合物非线性光学性质很差,与前面电子光谱的分析结果一致。(2)烷氧基在配体苯环或吡啶环上的引入对樟脑型 β -二酮环金属铂配合物 β_μ 值有较大的影响, $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 取代苯环 $> -\text{OC}_2\text{H}_5$ 同时取代苯环和吡啶环 $> -\text{OC}_2\text{H}_5$ 未取代苯环和吡啶环 $> -\text{OC}_2\text{H}_5$ 取代吡啶环。结果显示,配体苯环上引入- OC_2H_5 远比吡啶环上引入- OC_2H_5 具有更好的非线性光学性质,这与含长链 β -二酮环金属铂配合物分子有相同的趋势。(3)对于不同类型供电子基取代苯环,其 β_μ 值依照下列顺序增强, $-\text{C}_2\text{H}_5 < -\text{C}_2\text{H}_3 < -\text{OC}_2\text{H}_5$,但 β_μ 值相差不大。

化合物 6,7,8,9 的振子强度最大吸收对应的第二激发态均有较大的跃迁矩,分别为 0.979 4, 1.049 4, 0.840 1, 1.040 4 a.u.,因此,这 4 种化合物显示较好的非线性光学性质。比较化合物 7 和 9,- C_2H_3 取代时的跃迁能 E_g 值最小,- OC_2H_5 取代时的振子强度 f 值最大,化合物 9 的 β_μ 值小于化合物 7 的 β_μ 值,这是由于- C_2H_3 与苯环形成 π - π 共轭体系,使苯环的电子云密度更加分散所致。

3 结 论

通过对樟脑型 β -二酮环金属铂配合物分子的理论研究得到如下结论:

(1) Pt 原子与苯环,吡啶环, β -二酮羰基环基本位于一个平面,构成共轭体系。取代基的引入对樟

脑型 β -二酮环金属铂配合物的几何结构影响不大。

(2) 这类分子由基态到第一,第二激发态的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁伴随金属到配体的电荷转移(MLCT)。供电子基和吸电子基取代 β -二酮羰基环,最大吸收波长在 374~410 nm 范围,位于近紫外区。

(3) 在樟脑型 β -二酮环金属铂配合物的 β -二酮羰基环引入供电子基比引入吸电子基具有更好的非线性光学性质。在配体苯环上引入供电子基远比在吡啶环上引入供电子基有更好的非线性光学性质。

参考文献:

- [1] Sanyasi S, Rao J L, Bhanuprakash K, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2001**,**105**:8727~8733
- [2] Cundari T R, Kartz H A, Zhou T. *J. Phys. Chem. A*, **2000**,**104**:4711~4717
- [3] Liu C G, Qiu Y Q, Sun S L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**,**443**:163~168
- [4] Liu C G, Qiu Y Q, Sun S L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**,**429**:570~574
- [5] Guthmuller J, Simon D J. *Phys. Chem. A*, **2006**,**110**:9967~9973
- [6] Karton A, Iron M A, Boom M E, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2005**,**109**:5454~5462
- [7] Silva I C, Silva R M, Silva K M N. *J. Mol. Struct.*, **2005**,**728**:141~145
- [8] Liyanage P S, Silva R M, Silva K M N. *J. Mol. Struct.*, **2003**,**639**:195~201
- [9] DING Fu-Jiang(丁涪江), HE Yun-Qing(何云清), LIU Liu-Xie(刘柳斜), et al. *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2005**,**63**(24):2199~2204
- [10] DING Fu-Jiang(丁涪江), ZHAO Ke-Qing(赵可清). *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2006**,**64**(19):2003~2007

- [11]Long N J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**,**34**:21~38
- [12]Kanis D R, Ratner M A, Marks T J. *J. Chem. Rev.*, **1994**, **94**:195~242
- [13]Brooks J, Babayan Y, Lamansky S, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**:3055~3066
- [14]Kavitha J, Chang S Y, Chi Y, et al. *J. Adv. Funct. Mater.*, **2005**,**15**:223~229
- [15]LUO Kai-Jun(骆开均), XU Ling-Ling(徐玲玲), PENG Jun-Biao(彭俊彪), et al. *Chinese J. Sichuan University(Engineering Science Edition)(Sichuan Daxue Xuebao)*, **2007**,**39**(5): 53~58
- [16]CHEN Jun-Rong(陈俊蓉), XU Bu-Yi(徐布一), CAI Jing(蔡静), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2008**,**66** (13):1513~1517
- [17]SHI Shao-Qing(石绍庆), YANG Guo-Chun(杨国春), DOU Zhuo(窦卓), et al. *Chinese Chem. J. Chin. Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**,**27**(12):2398~2401
- [18]PAN Yin(潘 荧), LIU Cai-Ping(刘彩萍), ZENG Bao-Shan(曾宝珊), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2006**, **64**(20):2039~2045
- [19]Amati M, Lelj F J. *J. Phys. Chem. A*, **2003**,**107**:2560~2569
- [20]Han Y K, Lee S U. *J. Chem. Phys.*, **2004**,**121**:609~611
- [21]HU Jing-Dan(胡竞丹), LI Quan(李 权). *Chinese J. Sichuan Normal University (Natural Science) (Sichuan Shifandaxue Xuebao)*, **2007**,**30**(2):151~153
- [22]Wang F, Ziegler T. *J. Chem. Phys.*, **2005**,**123**:194102 ~ 194112
- [23]LI Guang-Xue(李广学), PENG Xin-Hua(彭新华), LÜ Chun-Xu(吕春绪). *Chin. J. Org Chem.(Youji Huaxue)*, **2006**,**26**(6): 839~844
- [24]FENG Ji-Kang(封继康). *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2005**,**63**(14):1245~1256