溶液中类锆烯 $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ 的结构与异构化反应李文佐^{1,*} 程建波¹ 李庆忠¹ 宫宝安¹ 孙家钟^{1,2}⁽¹⁾ 烟台大学化学与物理工程学院, 山东 烟台 264005; ⁽²⁾ 吉林大学理论化学计算国家重点实验室, 长春 130012)

摘要: 用密度泛函理论(DFT)和 QCISD(quadratic configuration interaction with single and double excitations)方法研究了类锆烯 $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ 在气相和五种溶剂中的构型与异构化反应. 结果表明, 类锆烯 $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ 有三种平衡构型. 其中 *p*-配合物型构型能量最低, 是其存在的主要构型. 讨论了溶剂效应对结构、能量与异构化反应的影响. 计算模拟了最稳定构型的红外光谱.

关键词: 类锆烯 $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$; B3LYP; QCISD; 异构化; 溶剂效应

中图分类号: O641.12

Structures and Isomerization Reactions of the Germylenoid $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ in SolutionLI Wen-Zuo^{1,*} CHENG Jian-Bo¹ LI Qing-Zhong¹ GONG Bao-An¹ SUN Jia-Zhong^{1,2}⁽¹⁾ Science and Engineering College of Chemistry and Biology, Yantai University, Yantai 264005, Shandong Province, P. R. China;⁽²⁾ State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, P. R. China)

Abstract: The germylenoid $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ was studied by using density functional theory (DFT) and quadratic configuration interaction with single and double excitations (QCISD) method for the gas phase and in five solvents. Geometry optimization calculations indicated that $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ had three equilibrium configurations and the *p*-complex structure was the lowest in energy and was the most stable structure. The solvent effect on the geometries, energies, and isomerization reactions were discussed. The infrared spectrum was simulated for the most stable structure.

Key Words: Germylenoid $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$; B3LYP; QCISD; Isomerization; Solvent effect

类锆烯(germylenoid)是类卡宾(carbenoid)与类硅烯(silylenoid)的类似物, 可以用通式 $\text{R}_1\text{R}_2\text{GeMX}$ (X 通常为卤素, M 通常为碱金属)来表示. 1991 年, Gaspar 等人^[1]提出在四氢呋喃(THF)溶液中, 二氯二甲基锆烷与取代的 1,3-丁二烯反应时, 可能存在某种类锆烯作为反应的中间体. 后来的一系列实验^[2–4]提出了类似的论断. 由于许多锆类化合物具有生物活性^[5–8], 如何设计合成新的锆类化合物越来越引起人们的兴趣. 而类锆烯作为一类重要的有机锆反应

中间体, 在新的锆类化合物合成中有着潜在的应用价值, 因而日益受到人们的重视. 但至今实验上仍未成功合成稳定的类锆烯. 对类锆烯进行系统的理论研究对正确理解类锆烯的结构、性质和反应性很有必要. 自从 1999 年 Qiu 等人^[9]首次对最简单的类锆烯 H_2GeLiF 进行了研究, 现已较系统的研究了类锆烯 H_2GeMX 和 CH_2GeMX (M=Li, Na; X=F, Cl)各种可能的异构体构型、稳定性以及相互转化的过渡态^[10–16]. 上述研究主要集中在含碱金属原子的类锆

Received: July 21, 2008; Revised: October 10, 2008; Published on Web: November 17, 2008.

*Corresponding author. Email: liwenzuo2004@126.com; Tel: +86535-6902063.

国家自然科学基金(20473029)和烟台大学博士科研基金(HY05B30, HY05B36)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

烯上,对含其它金属原子的类锗烯的研究尚不多见^[17].为进一步扩展类锗烯的研究内容,有必要对含其它金属原子的类锗烯进行研究.另一方面,由于有关类锗烯的实验研究均是在溶液中进行的,对类锗烯的理论研究也应考虑溶剂效应的影响.尽管 Ma 等人^[13]曾经研究过若干溶剂对简单类锗烯 H_2GeLiF 结构的影响,但对溶液中类锗烯的结构、性质及反应性的研究仍不系统.基于上述考虑,我们对含 Mg 原子的类锗烯 $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ 在气相和五种溶剂中的结构与异构化反应进行了理论计算,以进一步丰富类锗烯的研究内容.

1 计算方法

对气相和五种溶液中的类锗烯 $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ 的平衡构型及构型间异构化反应的过渡态均采用 DFT(density functional theory)^[18,19]和 B3LYP 方法^[20,21]进行全参数优化,并进行振动频率及 IRC^[22,23](intrinsic reaction coordinate)计算以确证过渡态,以上计算选择 6-311+G(d,p)基组^[24].为进一步考虑相关能,在优化构型上对各个物种进行了 QCISD (quadratic configuration interaction with single and double excitations)^[25,26]/6-311++G(d,p)单点能计算.如无特殊说明,文中能量均指 QCISD/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)水平上计算所得的能量,并在 B3LYP/6-311+G(d,p)水平上进行零点能校正^[16,27].采用的溶剂化模型为 Onsager 模型^[28,29].五种溶剂分别为苯 (benzene),乙醚 (diethylether),四氢呋喃(THF),丙酮(acetone)和二甲亚砜(DMSO),介电常数分别为 2.247、4.335、7.58、20.7 和 46.7.计算采用 Gaussian 03 程序^[30].

2 结果和讨论

2.1 $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ 的平衡构型

B3LYP/6-311+G(d,p)构型优化与频率计算结果表明,在气相和五种溶液中 $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ 均有三种平衡构型(图 1 中 1-3).各平衡构型,过渡态构型见图 1.各构型的结构参数列于表 1.

图 1 中的构型 1,是缺电子带正电荷的 Mg 端与 Ge 原子的 σ 轨道结合,富电子带负电荷的 Cl 端与 Ge 原子的空 p 轨道结合形成的三元环状结构.该构型属于 C_s 点群.自然键轨道分析计算表明在形成构型 1 时,Ge 上的电荷向 Mg 迁移,而 Mg 上的电荷向 Cl1 迁移,这应该是构型 1 能够稳定存

在的主要原因.气相下构型 1 的能量比能量最低构型 2 的能量高 $24.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

构型 2 也属于 C_s 点群,可看作带负电的 Cl 端进攻 Ge 的 p 空轨道产生的构型,在该构型中,Cl 上的电子向 Ge 的 p 空轨道迁移,可称之为 p -配合物型构型.构型 2 中带正电的 Mg 原子与带负电的两个 H 原子间也有相互作用(见图 1),这也是构型 2 能够稳定存在的原因之一.构型 2 是能量最低的构型.

构型 3 是变形的“四面体”构型,也属于 C_s 点群,可看作由于 H_2Ge 的插入导致 Mg—Cl1 键断裂产生的构型.构型 3 是能量最高的构型,气相下其能量比能量最低构型 2 的能量高 $47.03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

综上所述,类锗烯 $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ 共有三种平衡构型,三种平衡构型均可视为 H_2Ge :与 MgCl_2 的加成物.从各平衡构型能量上分析(见表 2), $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ 三种平衡构型的热力学稳定次序为 $2>1>3$.

2.2 构型间的异构化反应及动力学稳定性

构型 4、5 和 6 是 $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ 势能面上的三个过渡态,由它们的反应矢量(能量二阶导数的唯一负本征值对应的本征矢)及 IRC 计算结果分析可知,它们分别为构型 1 与 2、1 与 3 及 2 与 3 之间相互异构化的过渡态.振动分析计算表明,构型 4、5 和 6 均存在唯一的虚频.在 B3LYP/6-311+G(d,p)水平上,气相下 4、5 和 6 的虚频分别为 $932.8i$ 、 $71.2i$ 和 $910.3i \text{ cm}^{-1}$,从而确证为真正的过渡态.为了确证过渡态与稳定几何构型的连接,以得到的过渡态为起始点,沿着反应途径分别向前和向后进行了 IRC 计算,结果表明过渡态结构与稳定几何构型的连接是正确的.

一般说来,各平衡构型的稳定性取决于它们自身能量的高低及相互异构化的活化能.由表 2 可以

图 1 $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ 的构型
Fig.1 The configurations of $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$

表 1 H₂GeClMgCl 各构型的结构参数
Table 1 The geometric parameters of configurations of H₂GeClMgCl

Structure	<i>l</i> (GeMg)	<i>l</i> (GeCl1)	<i>l</i> (MgCl1)	<i>l</i> (MgCl2)	<i>l</i> (GeH1)	<i>A</i> (Cl1GeMg)	<i>A</i> (Cl1MgCl2)	<i>A</i> (H1GeH2)	<i>A</i> (Cl2MgGe)
gas									
1	0.2588	0.2509	0.2390	0.2201	0.1553	55.9	142.1	101.9	157.5
2	0.2721	0.2507	0.2380	0.2203	0.1658	54.0	142.1	85.1	159.5
3	0.2575	0.2242		0.2202	0.1543	101.8		106.6	179.5
4	0.2665	0.2274	0.2780	0.2216	0.1513	68.0	126.2	133.8	175.6
5	0.2539	0.2290		0.2201	0.1543	83.7		106.4	179.7
6	0.2743	0.2216		0.2220	0.1521	88.8		126.3	178.0
benzene (ϵ =2.247)									
1	0.2581	0.2517	0.2389	0.2208	0.1551	55.9	139.4	102.5	159.9
2	0.2713	0.2526	0.2374	0.2216	0.1668	53.8	137.8	84.4	163.1
3	0.2574	0.2247		0.2203	0.1542	100.7		106.8	176.6
4	0.2665	0.2280	0.2762	0.2226	0.1513	67.4	123.4	134.3	173.0
5	0.2540	0.2297		0.2205	0.1541	83.5		107.0	174.8
6	0.2738	0.2224		0.2229	0.1521	86.5		127.0	172.6
diethylether (ϵ =4.335)									
1	0.2578	0.2526	0.2387	0.2212	0.1550	55.8	137.6	102.9	161.4
2	0.2709	0.2544	0.2370	0.2229	0.1675	53.5	134.0	84.0	166.3
3	0.2573	0.2252		0.2204	0.1542	99.8		107.0	173.9
4	0.2666	0.2284	0.2749	0.2233	0.1512	66.9	121.5	134.7	171.4
5	0.2541	0.2304		0.2210	0.1540	83.5		107.4	170.2
6	0.2734	0.2230		0.2236	0.1520	84.4		127.8	168.6
THF (ϵ =7.58)									
1	0.2575	0.2531	0.2386	0.2215	0.1549	55.7	136.5	103.1	162.4
2	0.2707	0.2560	0.2368	0.2238	0.1680	53.3	131.6	83.7	168.3
3	0.2572	0.2256		0.2205	0.1541	99.1		107.1	172.3
4	0.2666	0.2287	0.2744	0.2237	0.1512	66.8	120.8	134.9	170.8
5	0.2541	0.2311		0.2213	0.1539	83.2		107.7	167.3
6	0.2730	0.2235		0.2241	0.1520	83.0		128.3	166.3
acetone (ϵ =20.7)									
1	0.2573	0.2537	0.2386	0.2218	0.1549	55.7	135.3	103.3	163.3
2	0.2707	0.2582	0.2364	0.2250	0.1686	53.0	128.6	83.4	170.6
3	0.2572	0.2259		0.2206	0.1541	98.7		107.2	170.3
4	0.2668	0.2289	0.2741	0.2243	0.1512	66.6	119.3	135.1	169.4
5	0.2541	0.2319		0.2217	0.1538	82.9		107.9	164.5
6	0.2727	0.2240		0.2247	0.1519	81.6		128.9	164.2
DMSO (ϵ =46.7)									
1	0.2573	0.2539	0.2385	0.2220	0.1549	55.6	134.8	103.4	163.7
2	0.2707	0.2592	0.2362	0.2256	0.1688	52.9	127.5	83.3	171.4
3	0.2571	0.2261		0.2206	0.1541	98.3		107.2	169.8
4	0.2669	0.2291	0.2736	0.2244	0.1512	66.4	119.1	135.2	169.2
5	0.2541	0.2323		0.2218	0.1538	82.7		108.0	163.5
6	0.2726	0.2242		0.2249	0.1519	81.2		129.1	163.6

ϵ : dielectric constant; bond length (*l*) in nm and bond angle (*A*) in degree

看出, 气相下构型 1 异构为 2 的活化势垒为 178.74 kJ·mol⁻¹, 而构型 2 异构为 1 的活化势垒为 202.84 kJ·mol⁻¹, 构型 2 与构型 1 之间异构化反应的势垒都较大, 异构化反应较难进行. 构型 3 异构为 1 的活化势垒为 3.01 kJ·mol⁻¹, 构型 1 异构为 3 的活化势垒为 25.94 kJ·mol⁻¹, 因此构型 3 易于异构为构型 1. 构型 3 异构为 2 的活化势垒为 159.66 kJ·mol⁻¹, 构型 2 异构为 3 的活化势垒为 206.69 kJ·mol⁻¹, 二者间的异构化反应也较难进行, 实际上构型 3 更倾向于异构为构型 1. 通过上述分析可知, 构型 2 应该是 H₂GeClMgCl 存在的主要结构, 构型 1 也有可能存在, 构型 3 一旦产生则很容易异

构为构型 1.

2.3 溶剂效应的影响

在气相下计算得到的各个平衡构型与过渡态

表 2 H₂GeClMgCl 各构型的相对能量
Table 2 The relative energies of the geometries for H₂GeClMgCl

Structure	Gas	Benzene	Diethylether	THF	Acetone	DMSO
1	24.10	27.02	29.54	31.28	33.41	34.28
2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	47.03	50.79	53.73	55.75	58.08	59.04
4	202.84	204.60	206.27	207.63	209.25	209.90
5	50.04	52.88	55.18	56.71	58.72	59.48
6	206.69	209.03	210.75	211.86	213.26	213.81

energy in kJ·mol⁻¹

表 3 $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ 的各构型在 DMSO 与气相中的结构参数变化Table 3 Difference of the geometric parameters for configurations of $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ in DMSO and gas phase

Structure	$l(\text{GeMg})$	$l(\text{GeCl1})$	$l(\text{MgCl1})$	$l(\text{MgCl2})$	$l(\text{GeH1})$	$A(\text{Cl1GeMg})$	$A(\text{Cl1MgCl2})$	$A(\text{H1GeH2})$	$A(\text{Cl2MgGe})$
1	-0.0015	0.0030	-0.0005	0.0019	-0.0004	-0.3	-7.3	1.5	6.2
2	-0.0014	0.0085	-0.0018	0.0053	0.0030	-1.1	-14.6	-1.8	11.9
3	-0.0004	0.0019		0.0004	-0.0002	-3.5		0.6	-9.7
4	0.0004	0.0017	-0.0044	0.0028	-0.0001	-1.6	-7.1	1.4	-6.4
5	0.0002	0.0033		0.0017	-0.0005	-1.0		1.6	-16.2
6	-0.0017	0.0026		0.0029	-0.0002	-7.6		2.8	-14.4

bond length in nm and bond angle in degree; the difference values are obtained from geometric parameters in DMSO minus those in gas phase.

构型在溶剂中计算依然能够得到, 但构型参数都有变化, 说明溶剂效应对结构有影响. 从表 1 可以看出, 随着溶剂的介电常数的增大(即溶剂极性的增大), 构型参数均体现出有规律的变化: 或者随着介电常数的增大而单调增大, 或者随着介电常数的增大而单调减小. 表 3 给出了在 DMSO 和气相中结构参数的变化值. 由于在五种溶剂中 DMSO 的介电常数最大, 其它溶剂中的构型参数变化值不会超出表 3 所示数值. 从表 3 可看出, 键长变化值并不大, 最大变化值为构型 2 中的 $\text{Ge}-\text{Cl1}$ 键(在 DMSO 中较气相下增大 0.0085 nm), 说明溶剂效应对键长大小影响不大; 但键角变化值较大, 有的键角变化甚至超过 10° , 说明溶剂效应对键角的大小影响较大.

从表 2 中可以看出, 在溶液中各构型的能量顺序与气相中相同, 即溶剂效应不改变各个构型的能量大小顺序. 随着溶剂的介电常数的增大, 其它构型对构型 2 的相对能量均增大. 根据相对能量大

小, 可以得出: 随着溶剂的介电常数的增大, 构型 2 异构为 1 和 3 的势垒均增大, 虽然构型 1 与 3 异构为 2 的势垒有所降低, 但势垒依旧较高, 构型 3 与 2 及构型 1 与 2 之间的异构化反应依然较难进行; 构型 1 异构为 3 的势垒变化不大, 而构型 3 异构为 1 的势垒有明显的降低, 说明随着溶剂极性的增大, 构型 3 更易于异构化为构型 1. 以在 THF 中为例, 构型 2 异构为 1 和 3 的势垒分别为 207.63 和 211.86 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 均比气相下的大(见表 2), 构型 1 与 3 异构为 2 的势垒分别为 176.35 和 156.11 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 比气相下稍低(见前), 但势垒依旧较高, 构型 3 与 2 及构型 1 与 2 之间的异构化反应较难进行; 构型 1 异构为 3 的势垒为 25.43 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 比气相下的势垒(25.94 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)稍低, 构型 3 异构为 1 的势垒为 0.96 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 明显低于气相下的势垒(3.01 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 说明构型 3 异构为 1 的反应在 THF 中比气相下容易. 在溶液中各个构型的热力学

图 2 在气相和五种溶剂中模拟的 $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ 的构型 2 的红外光谱Fig.2 The simulated infrared spectra of structure 2 of $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ in gas phase and five solvents

稳定性与动力学稳定性与气相下相同。

由上所述可知,不论在气相还是在溶剂中,构型 **2** 均是最稳定的构型。图 2 给出了在气相和五种溶剂中根据 B3LYP/6-311+G(*d,p*) 的频率计算结果模拟的构型 **2** 的红外光谱图,可以为实验提供理论参考。从图中可以看出,波数为 1600 cm^{-1} 附近的双峰(对应 Ge—H 伸缩振动)随溶剂的介电常数增大而红移,这与 Ge—H 键随溶剂的介电常数增大而变长(见表 1)相符合。

3 结 论

应用 DFT(B3LYP)与 QCISD 方法研究了类锆烯 $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ 在气相及五种溶剂苯、乙醚、四氢呋喃、丙酮和二甲基亚砷中的结构及异构化反应。计算结果表明,类锆烯 $\text{H}_2\text{GeClMgCl}$ 有 3 种可能的平衡构型:三元环构型、*p*-配合物型构型和“四面体”构型,其中 *p*-配合物型构型能量最低,是其存在的主要构型。通过比较各个构型在气相和五种溶剂中的结构参数与能量,发现溶剂效应对各异构体的键长影响不大,对键角影响较大。在溶液中各个构型的热力学稳定性与动力学稳定性与气相下相同。计算模拟了最稳定构型的红外光谱。本文内容为进一步研究类锆烯提供了有用信息。

References

- 1 Lei, D. Q.; Gaspar, P. P. *Polyhedron*, **1991**, *10*: 1221
- 2 Sekiguchi, A.; Lee, V. Y. *Chem. Rev.*, **2003**, *103*: 1429
- 3 Tajima, A.; Sasamori, T.; Takeda, N.; Tokitoh, N.; Yoshida, K.; Nakahara, M. *Organometallics*, **2006**, *25*: 230
- 4 Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Organometallics*, **2006**, *25*: 3522
- 5 Satge, J. *Pure Appl. Chem.*, **1984**, *56*: 137
- 6 Tokitoh, N.; Kishikawa, K.; Okazaki, R. *Polyhedron*, **2002**, *21*: 563
- 7 Iwamoto, T.; Masuda, H.; Ishida, S. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*: 1337
- 8 Kassaei, M. Z.; Ghambarian, M.; Musavi, S. M. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*: 4692
- 9 Qiu, H. Y.; Ma, W. Y.; Li, G. B.; Deng, C. H. *Chin. Chem. Lett.*, **1999**, *10*: 511
- 10 Tan, X.; Li, P.; Wang, D.; Yang, X. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2006**, *761*: 27
- 11 Tan, X.; Li, P.; Yang, X.; Wang, D. *Int. J. Quantum Chem.*, **2006**, *106*: 1902
- 12 Zhu, Y. F.; Fang, Y. Z.; Zhou, J. H.; Ma, W. Y. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2007**, *26*: 395
- 13 Ma, W. Y.; Zhu, Y. F.; Zhou, J. H.; Fang, Y. Z. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2007**, *817*: 77
- 14 Li, W. Z.; Cheng, J. B.; Gong, B. A.; Xiao, C. P. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*: 5984
- 15 Li, W. Z.; Tan, H. N.; Xiao, C. P.; Gong, B. A.; Cheng, J. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*: 1811 [李文佐, 谭海娜, 肖翠平, 宫宝安, 程建波. 物理化学学报, **2007**, *23*: 1811]
- 16 Li, W. Z.; Xiao, C. P.; Gong, B. A.; Cheng, J. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, *24*: 720 [李文佐, 肖翠平, 宫宝安, 程建波. 物理化学学报, **2008**, *24*: 720]
- 17 Li, W. Z.; Gong, B. A.; Cheng, J. B.; Xiao, C. P. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2007**, *847*: 75
- 18 Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **1964**, *136*: B864
- 19 Feller, D. *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*: 579
- 20 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*: 5648
- 21 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.*, **1988**, *37*: 785
- 22 Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*: 2154
- 23 Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*: 5523
- 24 Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. von R.; Pople, J. A. *Ab initio molecular orbital theory*. New York: Wiley, 1986
- 25 Gauss, J.; Cremer, C. *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *150*: 280
- 26 Salter, E. A.; Trucks, G. W.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*: 1752
- 27 Li, W. Z.; Cheng, J. B.; Gong, B. A.; Yu, J. K.; Sun, J. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, *24*: 901 [李文佐, 程建波, 宫宝安, 于健康, 孙家钟. 物理化学学报, **2008**, *24*: 901]
- 28 Wong, M. W.; Frisch, M. J.; Wiberg, K. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*: 4776
- 29 Ai, H. Q.; Yang, A. B.; Li, Y. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, *24*: 1047 [艾洪奇, 杨爱彬, 李允刚. 物理化学学报, **2008**, *24*: 1047]
- 30 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. Gaussian 03, Revision B.03. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 2003