

• 研究论文 •

气相中 Y^+ , Zr^+ , Nb^+ 与 CO_2 反应的理论研究

王永成* 杨晓燕 耿志远 刘泽玉 陈晓霞 高立国

(西北师范大学化学化工学院 甘肃省高分子材料重点实验室 兰州 730070)

摘要 以 Y^+ , Zr^+ , Nb^+ 与 CO_2 反应作为第二前过渡金属离子与 CO_2 反应的范例体系. 采用密度泛函 UB3LYP 方法, 对于 Y , Zr , Nb 采用 Stuttgart 赝势基组, 对于 CO_2 采用 6-311+G(2d)基组, 计算研究了三种金属离子在基态和激发态时与 CO_2 气相反应的机理. 结果表明三种金属离子与 CO_2 反应以高自旋进入反应通道, 在反应过程中发生系间窜越, 以低自旋中间体和最终产物离开反应通道. 用内禀坐标单点垂直激发计算的方法找到了势能面交叉点, 并作了相应的讨论. 因为有金属离子的参与, 使单分子 CO_2 的强吸热分解反应变为生成 CO 和 MO^+ 的放热过程.

关键词 过渡金属离子; 两态反应; 势能面交叉现象; 放热反应

Theoretical Study of the Reaction of Y^+ , Zr^+ , Nb^+ with CO_2 in Gas Phase

WANG, Yong-Cheng* YANG, Xiao-Yan GENG, Zhi-Yuan LIU, Ze-Yu
CHEN, Xiao-Xia GAO, Li-Guo

(Gansu Key Laboratory of Polymer Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract The reactions of Y^+ , Zr^+ , Nb^+ with CO_2 , producing the metal oxide ion and CO , are taken as a representative examples to elucidate the overall mechanisms of reactions of second-row early transition metal ions with CO_2 . The reactions in both ground and excited states are studied by using the UB3LYP density functional method with the Stuttgart pseudopotentials and corresponding basis sets for the metals and the standard 6-311+G(2d) basis sets for C and O. The geometries for reactants, the transition states and the products are completely optimized. The result shows that the reaction mechanism between second-row early transition metal ions and CO_2 is an insertion-elimination mechanism. The potential energy curve crossings, which dramatically affect reaction mechanisms, are discussed in detail. The reactions are all exothermic due to the participation of the metal ions, to be compared with the strong endothermic process of the unimolecular CO_2 decomposition.

Keywords early transition-metal ion; two-state reactivity; potential energy surfaces crossing point (CP); exothermic process

CO_2 是地球上含碳的自然资源, 人类活动放出的 CO_2 又是一种典型的温室气体, 利用 CO_2 为原料合成有用的化工产品具有潜在的实用价值和环保意义, 已受到国内外的广泛关注^[1-3]. 但是在常温下, CO_2 是一个极为

稳定的分子, 将它直接转化为有用的化学原料需要很高的能量. 然而, 如果有过渡金属参与反应, 其活化能将会大大降低^[4]. 所以, 利用过渡金属原子、离子或金属氧化物作为催化剂使 CO_2 变为其它化合物是一个具有深

* E-mail: wangyc@nwnu.edu.cn

Received January 18, 2006; revised July 25, 2006; accepted August 24, 2006.

甘肃省高分子材料重点实验室资助项目.

远意义的研究课题^[15-17]. 1999年, Armentrout等^[18,19]报道了 Zr^+ , Nb^+ 与 CO_2 气相反应的实验研究, 得到了主反应产物 MO^+ 和 CO , 及其键能, 同时发现基态反应物和基态产物具有不同的自旋多重度, 他们推测该反应过程涉及到不同反应势能面之间的交叉. 2006年, Bohme等^[20]、又详细报道了过渡金属离子与 CO_2 的气相反应实验研究结果, 发现在室温条件下只有 9 个过渡金属离子可以从 CO_2 中夺取 O, 同时反应放出大量的热, 而其它过渡金属离子只能形成 $M^+(CO_2)$ 结构的加合物. 但是, 对于上述的实验事实 Armentrout 和 Bohme 都没有对反应机理进行进一步的研究. 本文运用量子化学 DFT 方法对第二过渡金属离子中 Y^+ , Zr^+ , Nb^+ 与 CO_2 的气相反应 $M^+ + CO_2 \rightarrow MO^+ + CO$ ($M=Y, Zr, Nb$), 在两个势能面上进行了较详细的计算研究, 对其势能面交叉现象进行了讨论.

1 计算方法

本文采用 UB3LYP 的方法, 对于 Y, Zr 和 Nb 采用 Stuttgart 赝势基组, 对于 C, O 采用 6-311+G(2d)基组, 分别对两个反应势能面上的反应物、中间体、过渡态和产物的构型进行全参数优化, 并通过频率分析, 证实了各反应物、中间体和产物的能量是局部极小, 各过渡态构型有唯一一振动虚频. 通过对每一个鞍点进行内禀反应坐标(IRC)计算, 证实了反应坐标分别走向产物和反应物.

为了估计两个反应势能面交叉点 CP (crossing point), 运用了 Yoshizawa 等^[21]的内禀反应坐标垂直激发单点计算的方法, 即在一自旋态的 IRC 反应坐标点所对应的构型上, 计算该构型在另一自旋态下的单点能量^[22-24], 得到了一自旋态势能面上 IRC 反应坐标投影在另一自旋态势能面上的势能曲线(但不是另一自旋态的 IRC 曲线), 从而找到一自旋态 IRC 曲线与另一自旋态势能面之间的交叉点. 全部计算工作采用 Gaussian03^[25]程序完成.

2 结果与讨论

2.1 结构及反应过程分析

在不同自旋态下, 各反应物、中间体、过渡态及产物的主要结构参数见图 1. 各基元反应的中间体、产物和过渡态的能量及活化能列于表 1. 图 2 分别表示了 Y^+ , Zr^+ 和 Nb^+ 与 CO_2 在两个势能面上的反应路径所涉及的驻点能量相关情况.

Papai 等^[26]的实验研究结果表明, 当过渡金属原子与 CO_2 反应时, 能生成四种稳定的反应物复合物, 分别是具有两个配位体的 η^2 -OO, η^2 -CO 和具有单配位体的 η^1 -O, η^1 -C 结构. 但是, 对于第一过渡金属离子与 CO_2 的结合主要是靠静电力作用, 所以线型结构的 O 端单配位是最可能的构型. 这个结论在 Sodupe 的计算研究中得到证实^[27]. 在本文的计算结果中, Y^+ , Zr^+ 和 Nb^+ 与 CO_2 的 O 端连接, 形成与第一过渡金属离子类似的稳定的线型结构, 而其它三种连接形式却不能形成稳定的构型.

从反应物到线型结构的 $M^+(CO_2)$ (IM1)都是自发的放热过程, 经过对三种金属离子的 IM1 轨道进行分析, 发现金属与 CO_2 的端 O 之间没有轨道重叠, 说明金属离子与 CO_2 仅是以静电作用相结合(这正是过渡金属离子和过渡金属原子与 CO_2 作用的最大差异所在^[26]). 这种静电作用使自由 CO_2 的 C—O 键增长了 0.02 Å 左右, 另一个 C—O 键缩短了 0.02 Å 左右, 此变化与第一过渡金属离子与 CO_2 的作用相似^[27].

$M^+(CO_2)$ 复合物中的 M^+ 能进一步在 C—O 键上发生插入反应, 形成 $OMCO^+$ (IM2) (C_s 点群)中间体. $OMCO^+$ 中的前线占据轨道是 M^+ 与 O 和 CO 之间的作用轨道, 其中的两个 a'' 占据轨道分别是由 M^+ 的 $4d_{xz}$ 与 O 的 $2p_z$ 和 $4d_{yz}$ 与 C 的 $2p_z$ 轨道组成, 使 $OMCO^+$ 结构呈折线形. 以 $OZrCO^+$ 为例的部分前线占据轨道绘于图 3, 在前线占据轨道中, 高自旋态 $OZrCO^+$ 的 HOMO 是 a' 单占据轨道, 该轨道对于 Zr—C 为成键轨道, 对于 Zr—O 和 C—O 为反键轨道, 而低自旋态 $OZrCO^+$ 的前线轨道中无此 a' 单占据轨道, 造成低自旋态 $OZrCO^+$ 中的 Zr—O 键较高自旋态 $OZrCO^+$ 中的短, Zr—C 键较高自旋态 $OZrCO^+$ 中的长. 此外, 图 3 中高自旋态 $OZrCO^+$ 的三个轨道均为单占据轨道, 低自旋态 $OZrCO^+$ 的仅有一个为单占据轨道, 而且低自旋态 $OZrCO^+$ 的其它成键轨道能普遍比高自旋态 $OZrCO^+$ 的低, 使得低自旋态 $OZrCO^+$ 的总能量比高自旋态的总能量低得多(见表 1), 体系更为稳定. $OYCO^+$ 和 $ONbCO^+$ 都与 $OZrCO^+$ 的结果相似. 由此可见, 从 IM1 到 IM2, 低自旋态金属离子 M^+ 很容易发生插入 C—O 键的反应, 形成具有强 M—O 键和弱 M—C 键的 $OMCO^+$ 低自旋态中间体. 由图 2 可见, 在三个中间体 $OMCO^+$ 之后, 所有低自旋态的反应势能面均低于高自旋态的反应势能面, 可推测从 $OMCO^+$ 开始, 反应都沿着低自旋态的绝热势能面到达 MO^+ , CO 产物, 总反应均属放热反应, 放热量大小次序为 $Y^+ > Zr^+ > Nb^+$.

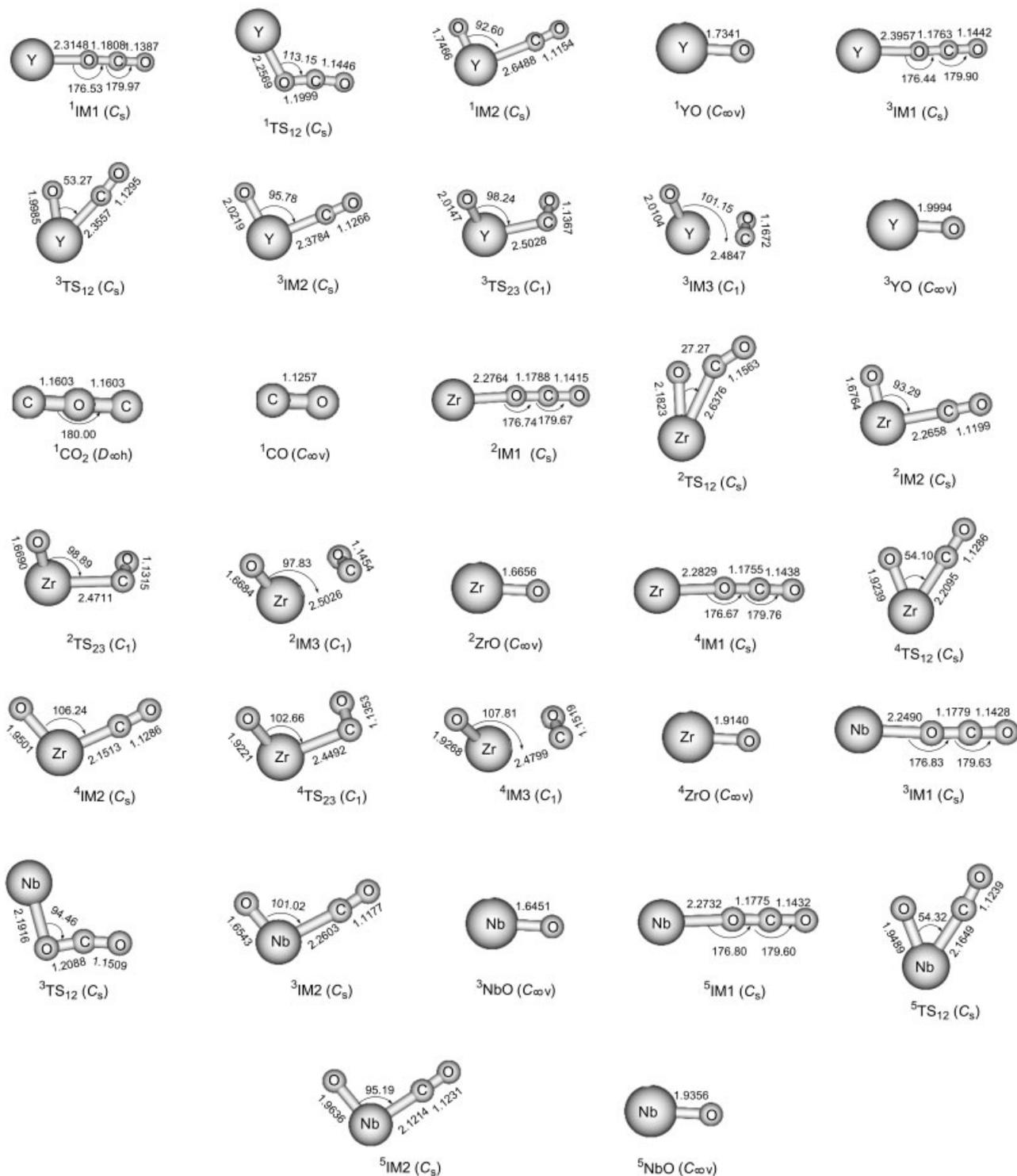


图 1 反应过程体系中各驻点的几何构型[键长 nm, 键角($^{\circ}$)]

Figure 1 Geometries of the critical on the potential energy surface (bond length in nm, bond angle in degree)

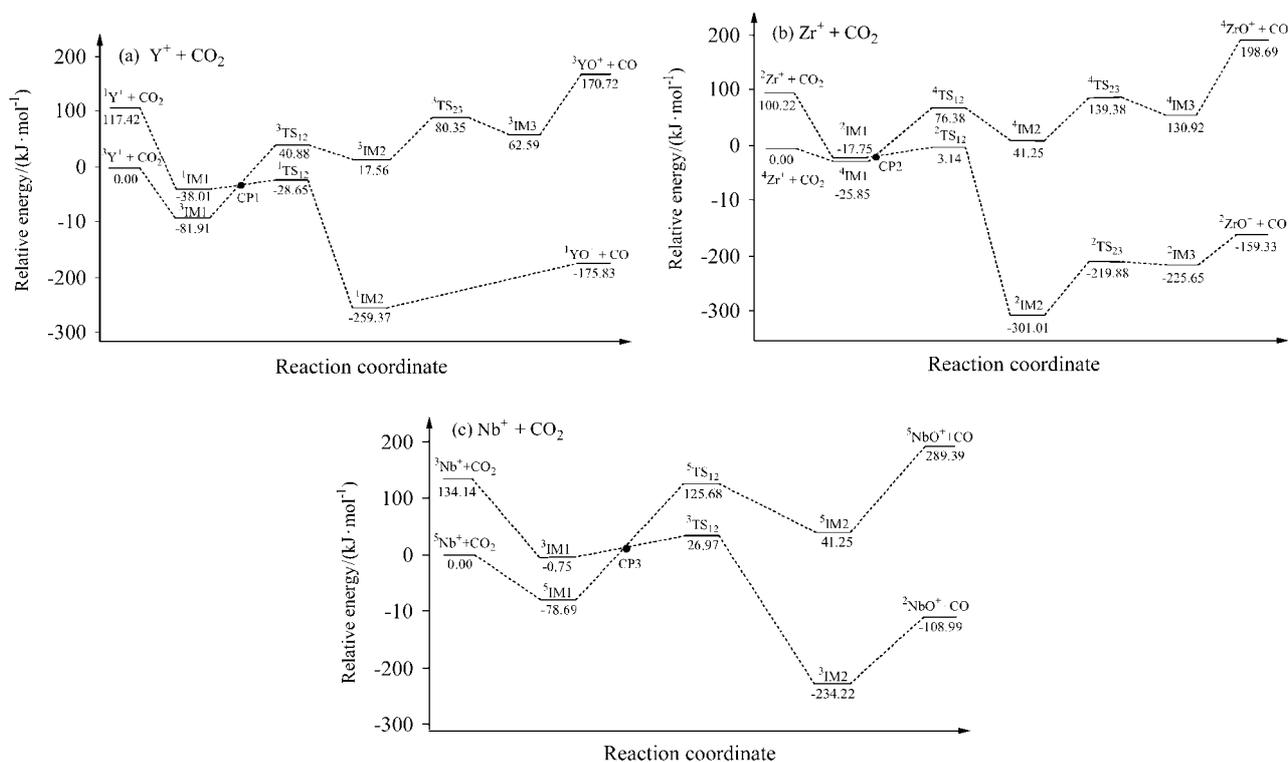
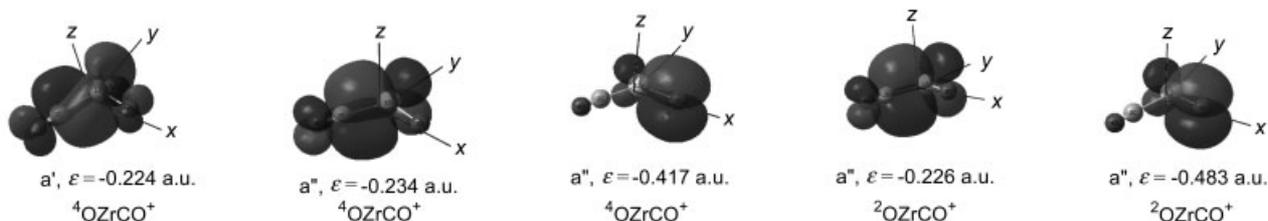
2.2 不同势能面的交叉

1991年, Armentrout^[28]首次提出了过渡金属在热反应中会发生势能面交叉的理论, 但直到1994年, 该理论才在国际上得到了普遍承认^[29], 并通过大量的实验事实和理论计算得到了证实. 热反应的势能面交叉现象是指在不同自旋多重度的两个势能面, 乃至多个势能面的

交叉区附近出现了自旋翻转现象^[29~31], 涉及这种现象的反应被称为两态反应^[29](two-state reactivity, TSR), 于是自旋翻转就成了两态反应机理的一个关键, 它在很大程度上影响着反应的速率常数的大小和产物分支比. 两个不同自旋态势能面交叉通过自旋翻转使自旋禁阻反应过程成为可能, 进而使反应沿着最低能量路径进行

表 1 $M^+ + CO_2$ 反应过程中各驻点的能量参数^aTable 1 Energy of various species in the reaction of $M^+ + CO_2$

Species	$E_R/(kJ \cdot mol^{-1})$	$E^\ddagger/(kJ \cdot mol^{-1})$	Species	$E_R/(kJ \cdot mol^{-1})$	$E^\ddagger/(kJ \cdot mol^{-1})$	Species	$E_R/(kJ \cdot mol^{-1})$	$E^\ddagger/(kJ \cdot mol^{-1})$
$^3Y^+ + CO_2$	0.00		$^4Zr^+ + CO_2$	0.00		$^5Nb^+ + CO_2$	0.00	
$^1Y^+ + CO_2$	117.42		$^2Zr^+ + CO_2$	100.22		$^3Nb^+ + CO_2$	134.14	
3IM1	-81.91		4IM1	-25.85		5IM1	-78.69	
$^3TS_{12}$	40.88	122.79	$^4TS_{12}$	76.38	102.23	$^5TS_{12}$	125.68	204.37
3IM2	17.56		4IM2	41.25		5IM2	103.32	
$^3TS_{23}$	80.35	62.79	$^4TS_{23}$	139.38	98.13	3IM1	-0.75	
3IM3	62.59		4IM3	130.92		$^3TS_{12}$	26.97	27.72
1IM1	-38.01		2IM1	-25.85		3IM2	-234.22	
$^1TS_{12}$	-28.65	9.36	$^2TS_{12}$	76.38	20.89			
1IM2	-259.37		2IM2	41.25				
			$^2TS_{23}$	139.38	81.13			
			2IM3	130.92				
$^3YO^+ + CO$	170.72		$^4ZrO^+ + CO$	198.69		$^5NbO^+ + CO$	289.39	
$^1YO^+ + CO$	-175.83		$^2ZrO^+ + CO$	-159.33		$^3NbO^+ + CO$	-108.99	

^a E_R : relative energy; E^\ddagger : activating energy.图 2 Y^+ , Zr^+ 和 Nb^+ 分别在两个势能面上与 CO_2 反应的路径示意图Figure 2 Diagram for the reaction of Y^+ , Zr^+ and Nb^+ with CO_2 on both spin state PESs图 3 $OZrCO^+$ 的不同自旋态的前线主要占据分子轨道图Figure 3 Diagram of the frontier molecular orbital of $OZrCO^+$ at different spin state

下去.

由图 2 还可看出, 金属离子反应物基态分别为 $^3\text{Y}^+$, $^4\text{Zr}^+$ 和 $^5\text{Nb}^+$, 对应的激发态分别是 $^1\text{Y}^+$, $^2\text{Zr}^+$ 和 $^3\text{Nb}^+$, 二者能量相差 $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以上. 从能量角度上讲, 从高自旋势能面进入反应通道并在低自旋势能面离开通道更为有利, 两势能面交叉必然处在 IM1 与 IM2 之间. 由于三种过渡金属离子在高自旋势能面上的鞍点(TS_{12})能量均高于低自旋势能面的鞍点能量, 由此可推断, 两势能面交叉都发生在 IM1 与 TS_{12} 之间, 这正是两态反应的典型特征^[23]. 为了寻找 IM1 与 TS_{12} 之间的势能面交叉位置, 通过对三种金属在高自旋 IRC 反应坐标上的结构作低自旋的单点能量计算, 找到了高自旋态 IRC 曲线与其反应坐标在低自旋状态势能面上垂直投影线的交叉点 CP1, CP2 和 CP3 (见图 4), 这些点仅仅是两势能面交叉缝(Crossing seam)上的一个点, 并不一定是能量最低交叉点. 在交叉点上, 高、低自旋态物种有相同的结构和能量, 三个交叉点的构型均接近于过渡态 TS_{12} (以 Y^+ 为例, 交叉点上的 Y—O 键为 1.9900 \AA , 这个距离在 $^3\text{IM1}$ 中是 2.3957 \AA , 在 $^3\text{TS}_{12}$ 是 1.9985 \AA ; Y—C 键为 2.3470 \AA , 这个距离在 $^3\text{IM1}$ 中是 3.5705 \AA , 在 $^3\text{TS}_{12}$ 是 2.3557 \AA). 就其能量(未经零点能校正)相比, CP1 能量低于 $^3\text{TS}_{12}$ $54.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而高于 $^3\text{IM1}$ $67.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 所以 CP1 无论从结构还是能量上都更接近于 $^3\text{TS}_{12}$. 分析 Zr^+ , Nb^+ 也可得到同样的结果. 由此可推断 CP 是三种金属离子的反应体系沿高自旋势能面上的 IRC 路径跨到低自旋势能面上发生自旋翻转的大概位置. 因高自旋 IRC 路径处在高自旋势能面的低谷, 说明用该方法寻找的交叉点 CP1, CP2, CP3 是该区域势能面交叉缝在高自旋状态势能面上的最低点(但不能保证是在低自旋状态势能面上的最低点). 当反应经高自旋态 IRC 反应路径到达交叉点附近后, 由于两个不同自旋态体系的结构和能量相近, 二者必然发生混合, 态混合作用使体系能量降低. 此外, 由高自旋态势能面转向低自旋态势能面时必须经过自旋翻转允许的“系间窜越”过程. 在势能面交叉点上, 虽然在两个自旋多重度下具有相同的结构和能量, 但前线轨道占据数不同. 为此, 本文分析了 CP 上两个自旋多重度下轨道占据情况, 以 Nb^+ 为例的主要占据轨道绘于图 5, 图 5 中的轨道 A 是 Nb 的 $4d_{xz}$ 非键轨道, 它在五重态下为最高单占据轨道, 而在三重态下是最低空轨道. 轨道 B 是 Nb 的 $4d_{z^2}$, $5s$ 和 C 的 $2p_z$ 组成的 Nb—C 成键轨道, 它在五重态下为单占据轨道, 而在三重态下为双占据轨道. 由五重态势能面向三重态势能面进行“系间窜越”时, $4d_{xz}$ 上的单电子发生翻转并与轨道 B 中的单电子成对, 由于这种单电子不同轨道之间跃迁($4d_{xz} \rightarrow 4d_{z^2}$)的自旋翻转是允许的^[32], 所以自旋-

轨道相互作用促成的系间窜越是有效的. 遗憾的是 4 原子分子体系的势能面是一个 6 维的超曲面, 两个自旋态不同的交叉区就是一个 5 维的超曲面, 现有程序无法对其进行更详细的描述和讨论.

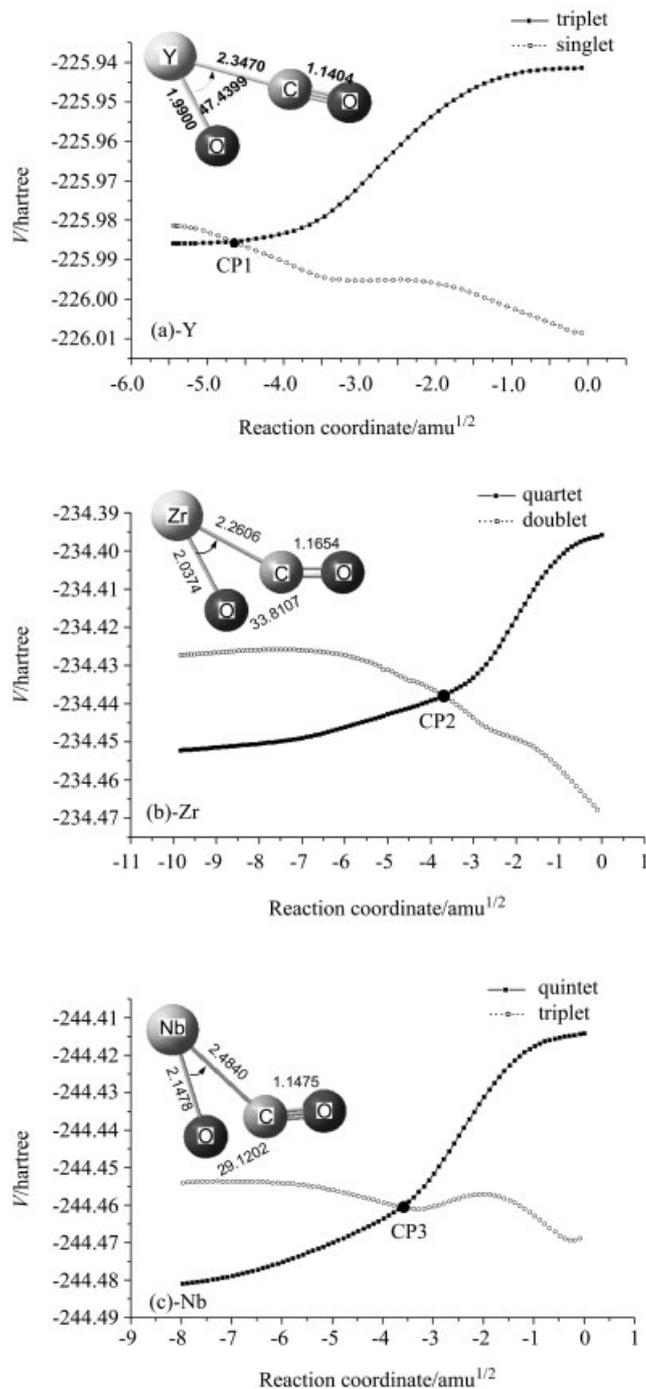


图 4 一个势能面 IRC 路径与投影到另一势能面上的势能曲线交叉点图

Figure 4 Potential energies cure-crossing points diagram between two spin state PES

总观整个反应路径, 高自旋状态的过渡金属离子与 CO_2 相接近, 形成线型结构的复合物 $\text{M}^+(\text{CO}_2)$, 接着金

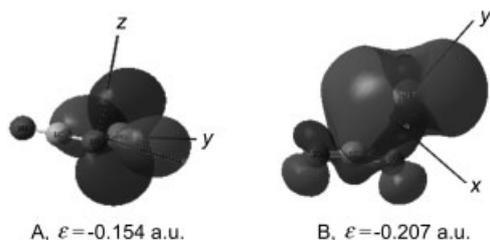


图5 CP3 (Nb^+) 前线主要占据分子轨道图

Figure 5 Diagram of the frontier molecular orbital of CP3 (Nb^+)

属离子逐渐向 C—O 键中插入, 到达交叉点 CP 附近, 反应体系通过“系间窜越”非绝热过程, 反应转移到能量较低的低自旋势能面上进行, 然后经势垒较低的低自旋状态 TS_{12} 使反应继续进行下去, 最终得到低自旋态产物, 此结论与实验观察到的结果相一致^[20]. 由于 CP 出现于整个反应的开始阶段, 所以在势能面交叉附近的自旋翻转就成为了控制整个反应速率的因素之一.

2.3 不同自旋态金属离子夺氧能力的估算

$CO_2 \rightarrow CO + O(^3P)$ 分解是强吸热 ($525.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 过程^[33], 并且是自旋禁阻的反应, 使得 C—O 键很难断裂. 而当有 Y^+ , Zr^+ 或 Nb^+ 参与反应时, O 与 M^+ 形成金属氧化物离子, 反应变为更容易发生的放热过程. 可以推断, 金属离子促进 CO_2 分解反应的能力与它的夺氧能力有关, 为了能定量描述 Y^+ , Zr^+ 和 Nb^+ 夺氧能力的大小, 参照 Bohme 等^[20] 在实验中描述金属离子亲氧性大小的方法, 特定义 M^+ 和 CO 的亲氧性 (O-atom affinities, OA) 分别为:

$$OA(M^+) = E(M^+) + E(^1O) - E(MO^+) \quad (1)$$

$$OA(CO) = E(CO) + E(^1O) - E(CO_2) \quad (2)$$

计算得到 Y^+ , Zr^+ 和 Nb^+ 在不同自旋态下的 $OA(M^+)$ 及 CO 的 $OA(CO)$ 分别为: $OA(^1Y^+) = 1088.91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $OA(^3Y^+) = 624.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $OA(^2Zr^+) = 1055.20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $OA(^4Zr^+) = 596.97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $OA(^3Nb^+) = 1038.78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $OA(^5Nb^+) = 506.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, CO 的 $OA(CO) = 795.66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 由此可见, 高自旋态的 Y^+ , Zr^+ , Nb^+ 的亲氧性都小于 CO 的亲氧性, 低自旋态的 Y^+ , Zr^+ , Nb^+ 的亲氧性都大于 CO 的亲氧性, 说明 Y^+ , Zr^+ 和 Nb^+ 在低自旋态下才有能力从 CO_2 中夺得 O, 在高自旋态下则没有此能力. 此结论与 Bohme 等^[20] 实验结果和本文上述结论相一致.

3 结论

经过对第二前过渡金属 Y^+ , Zr^+ , Nb^+ 在基态、激发态与 CO_2 反应机理的计算结果分析, 得出以下结论:

(1) 反应开始是以高自旋态的 M^+ 与 CO_2 形成靠静电引力结合的初始反应复合物 M^+-OCO (线型单配位结构), 再经 M^+ 在 C—O 键上的插入, 形成最稳定的弯曲构型的低自旋态中间体 $OMCO^+$, 其后经过 1, 2 个在低自旋势能面上的绝热步骤分解成产物 CO 和 MO^+ .

(2) 三种金属离子与 CO_2 的反应路径上均在 $IM1$ 与 TS_{12} 之间存在势能面交叉现象. 在交叉点附近, 反应从高自旋势能面经自旋翻转允许的“系间窜越”转至低自旋势能面上进行.

(3) Y^+ , Zr^+ 和 Nb^+ 与 CO_2 作用的反应机理是属于两态反应的插入消去机理. 由于反应前期经过系间窜越, 使反应保持在能量较低的低自旋势能面上进行, 降低了反应能垒, 相对于单分子 CO_2 的强吸热分解反应, 使三种金属离子与 CO_2 的反应变为生成 CO 和 MO^+ 的放热过程.

References

- Palmer, D. A.; Eldik, R. *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 651.
- Gibson, D. H. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063.
- Solymosi, F. J. *Mol. Catal.* **1991**, *65*, 337.
- Braunstein, P.; Matt, D.; Nobel, D. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 747.
- Avila, Y.; Barrault, J.; Pronier, S.; Kappenstein, C. *Appl. Catal. A* **1995**, *132*, 97.
- Miciukiewicz, J.; Mang, T. *Appl. Catal. A* **1995**, *122*, 151.
- Fujita, T.; Nishiyama, Y.; Ohtsuka, Y.; Asami, K.; Kusakabe, K. I. *Appl. Catal. A* **1995**, *126*, 245.
- Weimer, T.; Schaber, K.; Specht, M.; Bandi, A. *Energy Convers. Manage.* **1996**, *37*, 1351.
- Yangagisawa, Y. *Energy Convers. Manage.* **1995**, *36*, 443.
- Park, S. E.; Nam, S. S.; Choi, M. J.; Lee, K. W. *Energy Convers. Manage.* **1995**, *36*, 573.
- Saito, M.; Fujitani, T.; Takahara, I.; Watanabe, T.; Takeuchi, M.; Kanai, Y.; Moriya, K.; Kakumoto, T. *Energy Convers. Manage.* **1995**, *36*, 577.
- Hirano, M.; Akano, T.; Imai, T.; Kuroda, K. *Energy Convers. Manage.* **1995**, *36*, 543.
- Otorbaev, D. K. *Chem. Phys.* **1995**, *196*, 543.
- Sahibzada, M.; Chadwick, D.; Metcalfe, I. S. *Catal. Today* **1996**, *29*, 367.
- Braunstein, P.; Matt, D.; Nobel, D. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 747.
- Gibson, D. H. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063.
- Yin, X.; Moss, J. R. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 27.

- 18 Sievere, M. R.; Armentrout, P. B. *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *185*, 117.
- 19 Sievere, M. R.; Armentrout, P. B. *Int. J. Mass Spectrom.* **1998**, *179*, 103.
- 20 Koyanagi, G. K.; Bohme, D. K. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1232.
- 21 Yoshizawa, K.; Shiota, Y.; Yamabe, T. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 538.
- 22 Gracia, L.; Andrés, J.; Safont, V. S.; Beltrán, A. *Organometallics* **2004**, *23*, 730.
- 23 Schröder, D.; Shaik, S.; Schwarz, H. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139.
- 24 Shaik, S.; Danorich, D.; Fiedler, A.; Schröder, D.; Schwarz, H. *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1393.
- 25 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, J. T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I. R.; Martin, L.; Fox, D. J.; Keith, T. M.; Al-Laham, A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- 26 Pápai, I.; Mascetti, J.; Fournier, R. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4465.
- 27 Sodupe, M.; Branchadell, V.; Rosi, M.; Bauschlicher, C. W. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7854.
- 28 Armentrout, P. B. *Science* **1991**, *251*, 175.
- 29 Schröder, D.; Shaik, S.; Schwarz, H. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139.
- 30 Shaik, S.; Danorich, D.; Fiedler, A.; Schröder, D.; Schwarz, H. *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1393.
- 31 Danorich, D.; Shaik, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1773.
- 32 Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*, Science Press, Beijing, **1987**, pp. 183~184 (in Chinese). (特罗著, 现代分子光化学, 科学出版社, 北京, **1987**, pp. 183~184.)
- 33 Mebel, A. M.; Morokuma, K.; Lin, M. C. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 7414.

(A0601187 LU, Y. J.; FAN, Y. Y.)