

## 超临界水理论研究的进展\*

陈晋阳

(中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

郑海飞 曾贻善\*\*

(北京大学地质学系 北京 100871)

**摘 要** 通过计算模拟、拉曼光谱、NMR 以及衍射分析对超临界水静态结构进行了广泛的研究, 氢键结构是这些研究的重要内容。研究结果显示在临界点附近水的氢键结构受到了很大的破坏, 只有相当于常温下 29% 左右的氢键存在。利用微波波谱法、NMR 法以及准弹性不连续中子散射方法对超临界水动力学进行了研究。结果发现, 在临界点附近, 水分子的动力学重排时间急剧缩短, 这就使得以超临界水为介质的化学反应速率大大增加。由于微波的周期比较长, 可能大大地超过了超临界水结构的动力学重排时间, 因此微波波谱法不适合于高温低密度超临界水的动力学研究。今后需要加强超临界水氢键结构变化的机理和动力学的实验与模拟的研究。

**关键词** 超临界水 氢键 结构 分子重排

**中图分类号:** O 641. 3; O 643. 1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X (2002) 06-0409-06

## Recent Progress in Supercritical Water Theoretical Research\*

Chen Jinyang

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Zheng Haifei Zeng Yishan\*\*

(Department of Geology, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract** Simulative computation, Raman spectroscopy, NMR and diffraction are the important methods to study the static structures of supercritical water. The results show that the hydrogen bond of supercritical water near critical region is only 29% of that of ambient condition. Microwave spectrum, NMR and quasielastic incoherent neutron scattering methods are adopted to study the dynamics of supercritical water. The results indicate that the time of rearrangement decreases greatly near critical region, which account for the increase of reaction rate in supercritical water. This is the basis for study of the mechanism of reaction rate in supercritical water. The microwave spectrum method is not appropriate for supercritical water at high temperature and low density conditions because the period of microwave is longer than the period of rearrangement. The experimental and simulative studies of mechanism and dynamics of hydrogen bond in supercritical water are the main research areas in the near future.

**Key words** supercritical water; hydrogen bond; structure; molecule rearrangement

收稿: 2001 年 9 月, 收修改稿: 2002 年 3 月

\* 国家自然科学基金 (No. 40073025)、国家重大自然科学基金 (No. 10032040) 资助项目

\*\* 通讯联系人 email: chenjy@gig.ac.cn

## 一、引 言

超临界水由于具有一些特殊性质,近 10 年来受到了广泛的关注。在临界态时,水的性质发生涨落突变,如密度、介电常数、比热、压缩系数、粘度、热扩散等一系列性质出现转折<sup>[1]</sup>。正是由于超临界水性质的变化,它在许多重要方面如废物处理、晶体生长、化学工业、地球深部地质作用上具有重要的应用前景。最近发现它可以作为一种奇特的、清洁的流体介质更使其备受关注<sup>[2,3]</sup>。它不仅可以作为一种高效的物质分离试剂,而且对于一些有机反应,用它作介质不仅可以提高反应的效率,减少副反应的发生,而且不会对环境造成污染<sup>[4]</sup>。超临界水在地球化学方面对于探讨地球内部碳氢化合物(特别是甲烷)形成具有重要的作用<sup>[5-8]</sup>。超临界水所表现出来的这些独特的性质,主要与氢键结构密切相关<sup>[9]</sup>,因此氢键结构的研究成为超临界水的静态结构的研究重点。此外对于以超临界水为介质的化学反应,超临界水动力学研究则是探讨其中有关化学反应机制的重要基础。目前对于超临界水的理论研究主要也就是集中在静态结构和动力学特性两个方面,本文报道目前超临界水在这两个方面的研究进展。

## 二、超临界水静态结构的研究方法

### 1. 计算模拟

模拟计算是进行超临界热液体体系结构和性质研究的一个很重要的方法。模拟计算的常用的方法主要有两种: Monte Carlo 法<sup>[10]</sup>和分子动力学方法(MD)<sup>[11,12]</sup>。Monte Carlo 法是以随机获得的一群粒子的集合体为基础进行计算,而 MD 法是通过解牛顿运动方程得到的一个集合体为基础进行计算。

超临界水的模拟计算模型主要采用有效势能模型,如简单点电荷模型(SPC)<sup>[13,14]</sup>和 TIP4P 模型<sup>[15]</sup>。这些模型是以单个水分子本身状态(电荷分布和几何结构)的变化为基础进行模拟计算。当以稀的气相水分子的状态为基础进行模拟时,模拟所得的结果与实际的结果存在一定的偏差,其原因是稀的气相水分子与液相水分子的分子状态存在很大的差别。液相状态存在比较强的分子间作用,与气相分子相比,即使它们的分子结构不发生变化,也会造成分子内的极化而使得偶极矩增强。稀的气相水分子的偶极矩为 1.85D<sup>[16]</sup>,而室温液相水分子的偶极矩变为 2.5D<sup>[17]</sup>。进行计算机模拟时,当密度和温度一定时,液体的结构对水分子的偶极矩很敏感。因此这些采用气相的水分子状态的模拟,所得出的结果

必然与实际的情况存在很大的误差。

为了解决水分子偶极矩的变化问题, Yoshii 等<sup>[18]</sup>采用了一个可极化的模型,进行每一步模拟时都重新确定水分子的电荷分布状态,这种计算虽然在理论上不需要 *ad hoc* 参数,不过要得到很宽的压力和温度范围的参数难度很大。

最近, Nobuyuki 等<sup>[9]</sup>结合 NMR 的实验数据<sup>[19,20]</sup>,通过把实验得到的超临界水质子的化学位移进行模拟计算拟合,讨论了每个水分子的氢键数和偶极矩的关系,估计了超临界水分子在两种有效势能模型(SPC 和 TIP4P)中的偶极矩与密度的关系。表 1 是 400 °C 时,不同密度时两种模型下水分子的偶极矩。

表 1 400 °C 时水分子的偶极矩与密度的关系

密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.7	0.6	0.4	0.2
SPC 模型	2.30	2.25	2.25	2.15
TIP4P 模型	2.20	2.15	2.15	2.05

此结果显示分子的偶极矩与它的条件密切相关,以稀的气相水分子的状态作为基础进行超临界水结构的模拟必定产生很大的误差。进行超临界水的分子模拟时必须把分子状态的变化考虑进去,才能获得与实际相一致的结论。

### 2. 拉曼光谱

随着高温高压技术的发展,特别是水热金刚石压腔(HDAC)的发明,近年来拉曼光谱已成为超临界水结构研究的一个重要的手段。水分子的 OH 伸缩振动特征峰在 3 100—3 700 cm<sup>-1</sup> 波数之间,这个峰比较强。由于氢键作用,液态水分子形成了水分子簇的结构,因此它的 OH 伸缩振动存在着分子间和分子内两种振动模式,表示为 O-H...O (实线为水分子内的作用,点线为不同水分子间的作用,即氢键作用)。由于氢键作用比分子内的作用弱,因此由氢键作用引起的 OH 振动峰也就比分子内的 OH 振动峰频率低。由于这两个振动的偶合,导致它的峰比较宽,并且氢键作用越强,峰位( $\nu_{\max}$ )越低,峰宽越大,因此从此范围内水分子的拉曼峰就可以获得水分子的氢键信息。

John 等<sup>[21]</sup>首次以金刚石作为光学窗口进行了从室温一直到超临界态( $T = 500$  °C、 $P = 2\ 000$  bar)纯水拉曼光谱的就位分析,3 200—3 800 cm<sup>-1</sup> 之间水的 OH 伸缩振动峰的最大频率和半高宽对氢键的变化很敏感,随着温度升高,伸缩峰最大频率不断向

高频方向移动,说明随着温度升高,氢键不断遭到破坏。David 等<sup>[22]</sup>基于水分子的四面体氢键模式,详细地讨论了从室温到 400 、256bar 水的拉曼光谱的变化,通过高斯拟合,得出了氢键的焓为 2.53 kcar/mol,这与以前报道的结果一致<sup>[23]</sup>,这些结果对超临界水的认识奠定了一定的基础。

Ikushima 等<sup>[24]</sup>用拉曼光谱原位分析了临界点附近水的结构,在临界点以下,OH 伸缩峰的最大频率随着温度的增加而不断的增加,在临界点升高温度,它的变化很缓慢,出现了一个平台,见图 1,并且在超临界区,当温度固定时,最大峰的频率在临界压力附近出现了极大值,见图 2,这说明氢键是引起临界点性质独特的一个很重要的因素。他们还比较了气相水分子单体的拉曼峰最大频率与高温高压液态水的最大频率的差值  $\Delta f$ ,发现  $\Delta f$  与 Hoffmann 等<sup>[25]</sup>用 NMR 所测得的质子的化学位移值一致,氢键的强度可以从  $\Delta f$  进行估计,在临界点附近  $\Delta f$  出现了最小值,表明氢键在临界点附近氢键最弱,这为今后用拉曼光谱对氢键的定量化研究奠定了基础。

为了探讨超临界水氢键变化的原因,Walrafen 等<sup>[26]</sup>用高功率的激光(4—9 W),研究了从室温到超临界态与液相平衡的饱和气相水分子的拉曼伸缩振动峰。他们发现从 298 K 到 647 K 的升温过程中,饱和水蒸汽中原来单体水分子的最大峰(3 657  $\text{cm}^{-1}$ )的频率逐渐降低,到超临界点频率减少了 20—30  $\text{cm}^{-1}$ ,说明随着温度的增加,饱和水蒸汽中二聚化甚至多聚化的水分子在不断增加。他们把气相拉曼

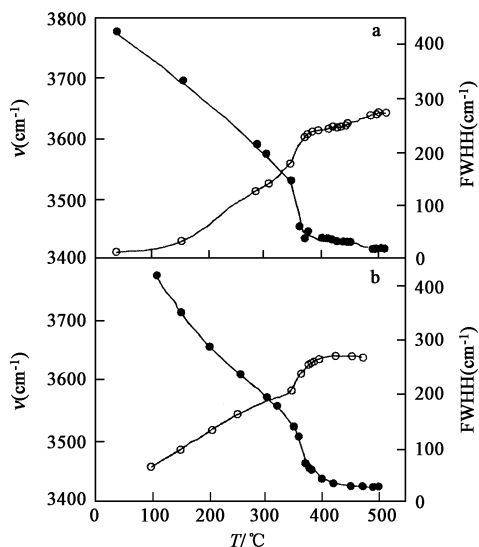


图 1 水的 OH 伸缩振动峰的最大频率 (●) 和 FWHH (○) 与温度的关系: a 20; b 22.6 MPa<sup>[24]</sup>

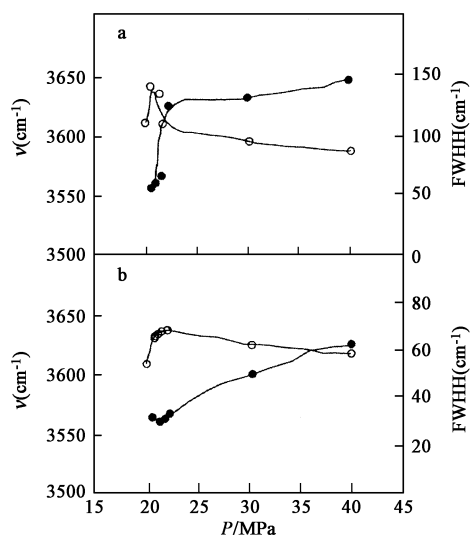


图 2 水的 OH 伸缩振动峰的最大频率 (●) 和 FWHH (○) 与压力的关系: a 375; b 450 <sup>[24]</sup>

光谱的数据与 Ikushima 等<sup>[24]</sup>的液态水分子的拉曼光谱数据进行比较发现:在温度上升到临界温度的过程中,随着温度的升高,饱和水蒸汽里增加的氢键(二聚化或多聚化)与液态水分子降低氢键量相当。

除了在 3 100—3 700  $\text{cm}^{-1}$  波数之间的水分子的强的拉曼峰外,水在 175  $\text{cm}^{-1}$  和 60  $\text{cm}^{-1}$  处的低频拉曼峰对于探讨它的结构也很有用。60  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰与 O—H...O 和 O—O—O 弯曲振动对应,是横向声波声子产生,175  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰与 O—H...O 和 O—O 伸缩振动对应,是纵向声波声子产生。Walrafen 等<sup>[27]</sup>首次研究了高温下水的低频拉曼峰,以室温氢键焓 2.6 kcar/mol 为基础<sup>[24]</sup>,他们对低频峰数据进行非线性拟合,发现若以 -45 时氢键的摩尔分数为 1,到了 500 ,它为 0.2。用低频拉曼峰来分析它的结构,需要比较强的激光源。

### 3. NMR 研究

通过 NMR 测得的质子的化学位移对其环境很敏感,水分子的氢键变化对质子位移影响很大,因此可以用 NMR 分析超临界水的质子位移来分析结构和氢键的变化。1997 年 Hoffmann 等<sup>[25]</sup>首先测量了 25—600 、1—400 bar 温压范围的水的 NMR 质子位移,结果发现在 400 、400bar 条件下水中的氢键约为室温的 29%。Nobuyuki 等<sup>[19]</sup>测量从室温到 400 、密度分别为 0.19、0.41、0.60  $\text{g}/\text{cm}^3$  的水 NMR 谱,结果发现到高温时,氢键的量逐渐减少,最后几乎形成了一个平台,这说明在较高温度时,氢键随温度的变化很缓慢。

由于从NMR测得的水的质子位移得到的信息很有限, Takchiko等<sup>[28]</sup>采用高压NMR方法测量了30MPa压力下从25到400 K时水的<sup>1</sup>H自旋-晶格弛豫时间( $T_1$ ), 结果发现从室温到220 K过程中 $T_1$ 值一直在增加, 在220 K以上, 它开始减少, 到300 K之后它基本稳定不变, 这说明在超临界态时 $T_1$ 值与温度的关系密切相关。由于在低温时 $T_1$ 是由分子之间的偶极-偶极作用控制, 而在比较高的温度时, $T_1$ 由自旋-转动作用控制, 这是超临界水研究的一个新的思路和方法。

#### 4. 衍射方法

用衍射方法对超临界水进行研究的分析比较困难, 最初Postorino等<sup>[29]</sup>就由于对X射线衍射分析的错误解释, 发生了很大的错误。他们发现400 K时OH对的径向分布函数 $g_{OH}(r)$ 在1.9 Å附近的峰完全消失了, 当时他们认为这个峰是氢键的直接证据, 因此得出在此温度下水的氢键几乎全部都断裂不存在的结论。由于其后从很多其它的分析都证实在此条件下水的氢键依然存在, 因此他们的分析是不对的。

在3年之后的1997年, Soper等<sup>[30]</sup>对Postorino等得到的原始数据重新进行了处理, 他们从 $g_{OH}(r)$ 在2.2—2.3 Å之间肩峰, 来判断氢键的变化, 得出了超临界水中氢键依然存在。他们指出对X射线衍射的数据分析应该慎重, 首先是从衍射数据获得OO、HH、以及OH对的分布函数所用的处理方法很重要, 其次是由分布函数来确定氢键的量也应该很慎重。基于Soper等人的方法, Tromp等<sup>[31]</sup>用X射线衍射确定了超临界水中 $g_{HH}(r)$ 、 $g_{OH}(r)$ 、 $g_{OO}(r)$ 的分布函数, 并发现在超临界状态水分子的结构发生了很大的变化, 这些实验获得的分布函数是模拟计算的一个很重要的对比参数。除了X射线衍射外, 也有研究者用X射线衍射进行超临界水的研究<sup>[32, 33]</sup>, 由于X射线不能检测到低分子量的H原子, 所以它只能提供氢键的间接证据。

### 三、分子重排动力学

流体介质中化学反应的平衡和反应速率与反应组分的水合热力学及动力学特性密切相关。为了获得超临界水中反应动力学的定量化结果, 需要估算反应组分周围水分子的重排弛豫时间, 这个时间一般与纯溶剂的偏差不超过2倍, 因此需要对超临界纯水的分子动力学特性进行研究。

由于质子的平移扩散速率和自旋-晶格弛豫时

间这两个参数分别代表着动力学的平移和旋转两个方面。Jonas等<sup>[34]</sup>是最先对超临界水的动力学进行了研究, 他们的研究就是以<sup>1</sup>H质子的平移扩散速率和自旋-晶格弛豫时间这两个参数进行的。他们发现超临界水的自旋-晶格弛豫时间受自旋-旋转机理控制, 得出用自旋动力学对流体局部结构变化的研究比用平移动力学更合适。

微波光谱是一种确定介电弛豫时间的方法, 它能够表征体系的总偶极矩变化, 是研究流体动力学的一种很重要的工具。Okada等<sup>[35, 36]</sup>首次用微波光谱进行了超临界水动力学的测量, 结果发现随着密度的变化超临界水的介电弛豫时间表现出非单调的变化; 同时还发现以密度为 $0.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 为转折点, 在密度 $d < 0.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 区域, 介电常数随着密度的减少而急剧增加, 当密度 $d > 0.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时, 随着密度的增加而增加, 此结果很令人迷惑。

为了对这个令人迷惑的结果进行检验, Bursulaya等<sup>[37]</sup>进行了密度 $d > 0.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的超临界水的分子动力学模拟研究, 在此密度范围, 他们的结果与Okada等的实验结果一致<sup>[35, 36]</sup>。Skaf等<sup>[38]</sup>采用NVE模型在比较宽的密度范围内进行了超临界水的动力学模拟研究, 所得的结果如图3所示。

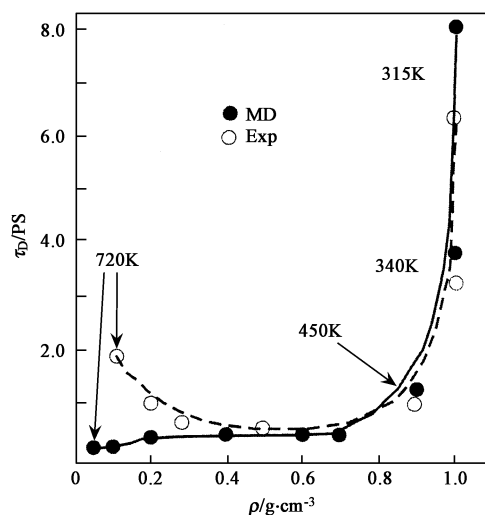


图3 实验与模拟计算所得的介电激发常数<sup>[39]</sup>

从图3可以看出, 在密度 $d > 0.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的区域内, 实验结果与模拟结果基本一致, 这与Bursulaya等<sup>[38]</sup>的结果相同; 但是在低密度区( $d < 0.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), 两者实验与模拟就出现了差别, 模拟计算得出在低密度区的介电常数与密度的关系仍与高密度区的变化趋势一样, 呈单调变化, 不是如实验所得出的德拜时间随密度减少而急剧增加的结果。为了

找出实验数据与计算模拟之间存在差别的原因, Yang 等<sup>[39]</sup>采用 TAB/10D 势能模型<sup>[40]</sup>对超临界水进行分子动力学模拟。该模型采用 10 个以多电子为基础的公式来描述水的电子结构变化, 最后发现在低密度区实验结果与模拟结果的差别是由实验分析误差引起的。因为在高温低密度时, 超临界水的介电激发约在 1ps 内就已经完成, 而实验所用的微波频率  $\omega^{-1} > 4ps$ , 时间大于 25ps, 从而导致低密度区的实验误差。因此, 对于温度大于 400K 的低密度水用微波波谱来进行动力学实验研究显然不合适。

为了弥补微波实验的不足, Nobuyuki 等<sup>[41]</sup>用 NMR 测量了沿着饱和液相线气相的单个水分子 (D<sub>2</sub>O) 沿 O—D 轴的二阶重排相关时间  $\tau_{2R}$ , 结果发现随着温度升高  $\tau_{2R}$  值很快减小, 到了临界温度 (400 °C) 时,  $\tau_{2R}$  值只有几十飞秒。他们所测定的  $\tau_{2R}$  值可以作为超临界水中动力学过程的一个特征值, 这是一个研究超临界水动力学的一个重要的方法。

准弹性的不连续中子衍射是探讨低温下液态水扩散的一个很好的工具, Tassaing 等<sup>[42]</sup>首次用它进行了超临界水的动力学研究。他们进行了 200—400 °C、184—400 bar 范围内水的准弹性不连续中子衍射分析。衍射结果用跳动扩散模型进行了讨论, 并确定了其中的两个参数(居留时间  $\tau_0$  和平移扩散系数  $D$ ) 与密度的函数关系。这些结果为超临界水的动力学研究提供了很好的基础。这也是超临界水动力学实验研究的一个有潜力的方法。

#### 四、探索与展望

氢键是影响超临界结构和性质的最重要因素, 目前的研究结果表明超临界水中氢键依然存在, 但它在临界点发生了很大的变化。对于临界点附近突变的机理还不是很清楚, W alrafen 等<sup>[26]</sup>首次通过测定与液相平衡的气相水分子的拉曼光谱发现了临界点附近氢键的变化一个有趣的现象。他们发现在从室温到超临界态的过程中, 液态水氢键减少的量正好与气相水蒸汽中氢键增加的量相当。这是一个非常有意义的发现, 因为气相中氢键的增加主要是由于二聚化产生的。目前对于液相中氢键的研究基础是以四面体的五聚合的水分子为基础进行的<sup>[23]</sup>, 在临界态两者的变化的机理还值得进一步的研究, 这些研究肯定会为超临界水氢键的认识带来突破性的进展。

中子衍射已经确定了超临界水的分布函数  $g_{HH}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$ , 和  $g_{OO}(r)$ <sup>[32]</sup>。对于如何用这些分布函

数进行超临界水氢键结构的分析是一个值得注意的问题<sup>[34]</sup>。正确利用分布函数可以获得分子结构的很重要的信息, 不过如果运用得不当, 也可能得出错误的结论<sup>[30]</sup>。对于衍射结果的正确利用和分析是今后研究要着重注意的问题。

超临界水的动力学研究目前还没有很好的手段, 微波波谱是研究物质动力学的一个很重要的工具, 但是由于超临界水很短的重排时间, 使它不适合进行超临界水动力学研究<sup>[39]</sup>。NMR 可以得到单分子二阶重排时间信息<sup>[41]</sup>, 不过目前还没有适合于超临界水分子簇动力学重排的实验研究手段, 进行超临界水分子簇动力学实验和模拟研究都还是一个急需加强的研究领域。

#### 参考文献

- [1] Savage P E, Gopalan S, Mizan T I, et al. *AIChE J.*, 1995, 41(7): 1723—1778
- [2] Shaw R W, Brill T B, Clifford A A, et al. *Chem. Eng. News*, 1991, 69(51): 26—39
- [3] Nakahare M, Tennoh T, Wakai C, et al. *Chem. Lett.*, 1997, 302(2): 163—166
- [4] Yao J, Evilia R F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116(25): 11229—11233
- [5] Seewald L S. *Nature*, 1994, 370(6487): 285—287
- [6] Mango F D, Hightower J W, James A T. *Nature*, 1994, 368(6471): 536—538
- [7] 翁克难 (Weng K N), 肖万生 (Xiao W S), 张惠之 (Zhang H Z), 等. *高压物理学报 (Chinese J. High Pressure Physics)*, 1996, 10(4): 241—244
- [8] Weng K N, Wang B S, Xiao W S, et al. *Chinese J. Geochemistry*, 1999, 18(2): 115—120
- [9] Nobuyuki M, Chihiro W, Masaru N. *J. Chem. Phys.*, 1999, 110(16): 8000—8011
- [10] Chialvo A, Cummings P T. *J. Chem. Phys.*, 1994, 101(5): 4466—4469
- [11] Kalinichev A G, Bass J D. *Chem Phys Lett.*, 1994, 231(2-3): 301—307
- [12] Miran T I, Savage R E, Ziff R M. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(49): 13067—13076
- [13] Cummings P T, Cochran H D, Samonson J M, et al. *J. Chem. Phys.*, 1991, 94(8): 5606—5621
- [14] Guissani Y, Guillot B. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98(10): 8221—8235
- [15] Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91(24): 6269—6271
- [16] Shostak S L, Ebenberg W L, Muentner J S. *J. Chem. Phys.*, 1991, 94(9): 5875—5882
- [17] Whalley E. *Chem. Phys Lett.*, 1978, 53(3): 449—451
- [18] Yoshii N, Ysoshie H, Miura S, et al. *J. Chem. Phys.*, 1998, 109(12): 4873—4884

- [19] Nobuyuki M, Chihiro W, Masaru N. *Phys Rev. Lett*, 1997, 78(13): 2573—2576
- [20] Nobuyuki M, Chihiro W, Masaru N. *J. Chem. Phys*, 1997, 107(21): 9133—9140
- [21] John D F, Jean D, Bjorn M. *Chem. Geol*, 1993, 106(1): 9—26
- [22] David M C, Gerald M K. *J. Chem. Phys*, 1998, 108(7): 2669—2675
- [23] Walrafen G E, Fisher M R, Hokmabadi M S, et al. *J. Chem. Phys*, 1986, 85(12): 6970—6982
- [24] Ikushima Y, Hatakeda K, Saito N. *J. Chem. Phys*, 1998, 108(14): 5855—5860
- [25] Hoffmann M M, Conradi S. *J. Am. Chem. Soc*, 1997, 119(16): 3811—3817
- [26] Walrafen G E, Yang W H, Chu Y C. *J. Phys Chem. B*, 1999, 103(8): 1332—1338
- [27] Walrafen G E, Chu Y C, Piemarini G J. *J. Phys Chem.*, 1996, 100(24): 10363—10372
- [28] Tsukahara T, Harada M, Ikeda Y, et al. *Chem. Lett*, 2000, 340(4): 420—421
- [29] Postorino P, Tromp R H, Ricci M A, et al. *Nature*, 1993, 366(6456): 668—670
- [30] Soper A K, Bruni F, Ricci M A. *J. Chem. Phys*, 1997, 106(1): 247—254
- [31] Tromp R H, Postorino P, Neilson G W, et al. *J. Chem. Phys*, 1994, 107(7): 6210—6215
- [32] Yamanaka K, Yamaguchi T, Wakita H. *J. Chem. Phys*, 1994, 101(11): 9830—9836
- [33] Gorbaty Y E, Kalinichev A G. *J. Phys Chem.*, 1995, 99(15): 5336—5340
- [34] Jonas J. *Science*, 1982, 216(4551): 1179—1184
- [35] Okada K, Mashuku Y, Yao M. *J. Chem. Phys*, 1997, 107(22): 9302—9311
- [36] Okada K, Yao Y, Hiejima Y, et al. *J. Chem. Phys*, 1999, 110(6): 3026—3036
- [37] Bursulaya B D, Kim H J. *J. Chem. Phys*, 1999, 110(19): 9656—9665
- [38] Skaf M S, Laria D. *J. Chem. Phys*, 2000, 113(9): 3499—3502
- [39] Yang C-N, Kim H J. *J. Chem. Phys*, 2000, 113(15): 6025—6028
- [40] Bursulaya B D, Kim H J. *J. Chem. Phys*, 1999, 110(19): 9646—9655
- [41] Nobuyuki M, Nakao N, Nakahara M. *J. Chem. Phys*, 2001, 114(9): 4107—4115
- [42] Tassaing T, Bellissent FM C. *J. Chem. Phys*, 2000, 113(8): 3332—3337