

• 研究论文 •

## Au<sub>10</sub> 团簇结构与电性质的理论研究

韩 哲 张冬菊 刘成卜\*

(山东大学理论化学研究所 济南 250100)

**摘要** 使用 4 种流行的泛函(BPW91, B3PW91, PW91 和 B3LYP)考查了若干 Au<sub>10</sub> 团簇结构的稳定结构, 获得了能量最有利的 6 种异构体(其中 2 种以前未见报道), 并在此基础上进一步用 MP2 方法校准了它们的相对稳定性, 分析了它们的电子性质以及最稳定异构体与氧分子的化学反应性能. 计算结果表明 Au<sub>10</sub> 团簇异构体的相对稳定性明显依赖所使用的理论方法和泛函, 密度泛函结果显示 Au<sub>10</sub> 倾向于采用平面结构, 且不同的泛函给出异构体的相对稳定性次序也不相同, 而 MP2 计算则显示三维空间结构的 Au<sub>10</sub> 团簇更稳定, Au<sub>10</sub> 可能是金团簇从二维结构到三维结构演化的一个临界点.

**关键词** Au<sub>10</sub> 团簇; 几何结构; 电子性质; DFT; MP2

## A Theoretical Study on the Geometrical Structure and Electronic Properties of Au<sub>10</sub> Cluster

Han, Zhe Zhang, Dongju Liu, Chengbu\*

(Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

**Abstract** Au<sub>10</sub> cluster was reexamined by performing both the MP2 calculations and density functional theory (DFT) calculations using several popular functionals, including the B3LYP, BPW91, B3PW91 and PW91. Six most stable isomers of the cluster have been located, and their relative stability, electronic property, and the reactivity towards an oxygen molecule have been studied in details. Our calculated results show that the relative stability of the isomers depends on the level of theory used: in the framework of DFT, Au<sub>10</sub> trends to form planar structures, while the MP2 calculations show that the three-dimensional isomers are energetically more favorable. Based on the present results, Au<sub>10</sub> may be conjecturably a critical species of gold clusters which bridges the planar structures and three-dimensional ones.

**Keywords** Au cluster; geometrical structure; electronic property; DFT; MP2

20 世纪 80 年代后期, 日本的 Haruta 等<sup>[1,2]</sup>发现负载型纳米金拥有奇异的催化性能和新颖的物理特性, 如对 CO 低温氧化具有很好的催化活性, 良好的抗水性、稳定性和湿度增强效应等. 这一发现改变了长期以来一直认为金没有催化活性的传统观念, 从而在世界范围内迅速掀起了纳米金的研究热潮. 金团簇结构和性能的研究是理解金纳米材料物理化学性能的基础, 开展相关的实验和理论研究具有重要的科学意义和应用价值.

实验上对金团簇的研究主要集中在离子团簇上, 通

过测定其迁移速率<sup>[3]</sup>和光电子能谱<sup>[4]</sup>获得有关的结构信息. 由于实验条件和测量技术的限制, 对中性金团簇的实验研究比较困难, 人们对其结构和性能的认识主要依赖理论研究. 对于较小的 Au<sub>n</sub> 团簇( $n < 10$ ), 人们对其结构的认识已达成共识, 认为金原子形成以三角形为基础的平面二维结构. Au<sub>10</sub> 团簇的结构, 文献已有不少报道<sup>[5~12]</sup>, 但所得结果并不一致, 如 Wang 等<sup>[5]</sup>用遗传算法得到的 Au<sub>10</sub> 团簇呈三维空间结构, 与 Hakkinen 等<sup>[6]</sup>用 PBE-GGA 方法所得结果一致, 但与 Wells 等<sup>[7]</sup>用 B3LYP

\* E-mail: cbliu@sdu.edu.cn

Received April 15, 2008; revised October 11, 2008; accepted February 15, 2009.

国家自然科学基金(Nos. 20633060, 20773078, 20873076)资助项目.

方法得到的三维空间构型不一致;而 Bonacic-Koutecky<sup>[8]</sup>, Xiao<sup>[9]</sup>, Walker<sup>[10]</sup>, Fernandez<sup>[11]</sup>, Fa<sup>[12]</sup>等则认为 Au<sub>10</sub> 团簇呈平面二维结构.

本文分别用密度泛函理论(DFT)重新考察了 Au<sub>10</sub> 团簇的结构, 获得了能量最有利的 6 种异构体(其中 2 种以前未见报道), 并在此基础上进一步用 MP2 方法校准了它们的相对稳定性, 并分析了它们的电子性质以及最稳定异构体与氧分子的化学反应性能. 所得结果对 Au<sub>10</sub> 团簇结构和性能的理解有一定帮助.

## 1 计算方法

我们系统研究了几十种 Au<sub>10</sub> 团簇的几何异构体, 包括文献中已报道和未报道的结构, 首先用 B3LYP<sup>[13]</sup>, PW91<sup>[14]</sup>, BPW91<sup>[15]</sup>, B3PW91<sup>[13,15]</sup>四种泛函对全部初始结构进行了全构型优化(未施加任何对称性限制), 从中筛选出 6 种能量最有利的异构体; 然后用 MP2<sup>[16]</sup>方法对其结构重新优化, 以校准其相对稳定性; 最后用 MP2 方法分析了最稳定异构体的相关电子性质, 研究了该异构体与氧分子的相互作用. 对所有 DFT 和 MP2 方法获得的稳定结构均进行了振动频率计算, 以确保优化的结构是势能面上的真正局域最小点. 计算中对 Au 原子采用 LanL2DZ 赝势基组<sup>[17]</sup>, O 原子使用 6-311G(d)基组<sup>[18]</sup>. 全部计算使用 Gaussian 03<sup>[19]</sup>程序, 在中科院网络中心计算化学虚拟实验室和超级计算中心完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Au<sub>10</sub> 团簇的几何结构与相对稳定性

根据 B3LYP, PW91, BPW91, B3PW91 四种泛函计算的相对能量, 我们选出了六种最稳定结构, 并用 MP2 方法对其结构进行重新优化, 得到的稳定结构示于图 1, 其相对能量和平均 Au—Au 键长列于表 1, 在每种方法中选择能量最低的构型作为能量零点. 不同泛函和 MP2 计算给出的构型参数稍有差别, 但结构框架基本相同, 图 1 给出的是 MP2 的结果, 按能量升高次序排列, 其中结构 I~IV 文献中已有报道, 结构 V 和 VI 是本文首次发现的两个低能稳定结构. I~III 呈三维结构, IV~VI 是平面结构. 结构 I 具有  $D_{2d}$  对称性, Hakkinen 等<sup>[6]</sup>最先报道了这个构型. II 和 III 是以三角形和四边形为基础的三维结构, 均具有  $C_{2v}$  对称性, 分别是 Wells 等<sup>[7]</sup>和 Walker<sup>[10]</sup>报道的最稳定结构. IV, V 和 VI 均是以三角形为基础的平面二维结构, 其中 IV 具有  $D_{2h}$  对称性, 是 Bonacic-Koutecky<sup>[8]</sup>, Xiao<sup>[9]</sup>, Walker<sup>[10]</sup>, Fernandez<sup>[11]</sup>, Fa<sup>[12]</sup>等一致认可的 Au<sub>10</sub> 最稳定结构. V 和 VI 分别有  $C_{2v}$

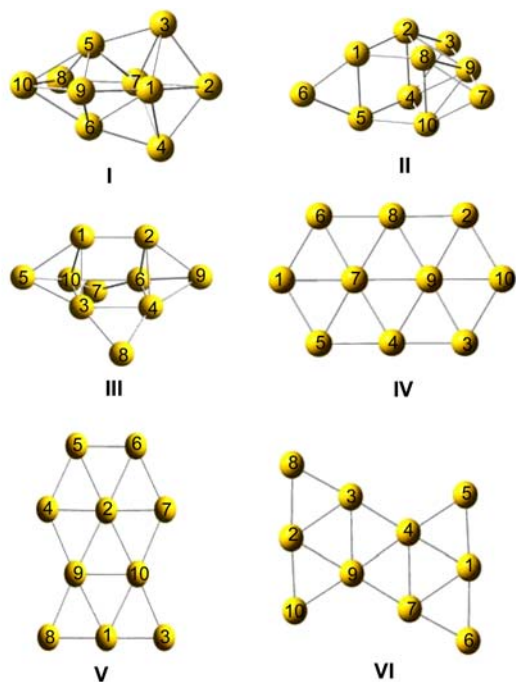


图 1 MP2/6-311G(d)方法优化的 Au<sub>10</sub> 团簇最稳定的异构体  
Figure 1 Selected six most stable isomers of Au<sub>10</sub> cluster calculated at the MP2/6-311G(d) level

和  $D_{2h}$  对称性. 尽管计算中未施加对称性限制, 但优化结果表明对称性是这些低能异构体微观结构的内禀属性. 与 IV 相比, V 和 VI 虽然保持三角形框架的结构基础, 但由于其内部金原子的配位数依次减小, 导致其稳定性逐渐降低.

从表 1, 我们发现六种异构体的相对稳定性依赖所使用的理论水平, DFT 与 MP2 的结果明显不同, 且 DFT 方法中不同泛函给出的相对能量次序也不相同. B3LYP 方法给出的各异构体的相对稳定性次序为  $V > IV > VI > III > II > I$ , 即三种平面结构均比三维结构稳定, 表明 Au<sub>10</sub> 团簇倾向于采用平面二维结构. PW91, BPW91, B3PW91 三种泛函给出的结果基本一致, IV 是最稳定的结构, 而 I 是能量最不利的结构, 但对结构 III 与 V 的相对稳定性, 三种泛函给出的结果有所不同. 注意 4 种泛函一致地给出异构体 I 是最不稳定的结构, 且与其它异构体能量差别较大, 而其它 5 种异构体之间的能量差别较小, 不超过  $20.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 特别是 4 种泛函预言的最稳定的平面结构与最稳定的三维结构能量差别很小, 不超过  $11.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . MP2 方法的结果表明, Au<sub>10</sub> 团簇的三维结构明显比平面结构稳定, 与 DFT 的结果截然不同, I 是能量最有利的结构, 且各异构体之间的能量差别较大, 最大达  $186.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

这些结果表明, Au<sub>10</sub> 团簇的结构明显依赖所用的泛函, 这也是不同文献中报道的最稳定 Au<sub>10</sub> 几何结构不

表 1 Au<sub>10</sub> 团簇异构体的相对能量(kJ·mol<sup>-1</sup>)和平均 Au—Au 键长(nm)  
Table 1 Relative energies (*E*, in kJ·mol<sup>-1</sup>) and the average Au—Au distance (*d*, in nm) for Au<sub>10</sub> isomers

		I	II	III	IV	V	VI
B3LYP	<i>E</i>	88.888	20.892	11.064	2.228	0.000	8.678
	<i>d</i>	0.290	0.281	0.280	0.280	0.280	0.278
PW91	<i>E</i>	45.395	6.784	4.615	0.000	8.590	18.940
	<i>d</i>	0.285	0.277	0.275	0.276	0.276	0.274
BPW91	<i>E</i>	56.016	12.344	6.170	0.000	5.518	17.105
	<i>d</i>	0.286	0.278	0.276	0.276	0.276	0.274
B3PW91	<i>E</i>	56.907	9.539	6.061	0.000	3.833	18.618
	<i>d</i>	0.285	0.278	0.275	0.276	0.276	0.273
MP2	<i>E</i>	0.000	41.750	85.523	105.695	138.387	186.553
	<i>d</i>	0.284	0.280	0.277	0.277	0.277	0.275

同的原因所在. DFT 方法不能给出金团簇异构体相对稳定性的正确次序, 一方面是由于它不能合理描述长程色散相互作用, 对于处理金团簇 Au<sub>*n*</sub> 体系存在一定的局限性; 另一方面是 DFT 方法通常低估最高占据分子轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之间的能隙, 从而过估金团簇中 s-d 杂化能力, 使之有利于形成平面二维结构<sup>[20]</sup>, 因此不能正确给出 Au<sub>10</sub> 各种异构体的相对稳定性. 我们的 MP2 表明, Au<sub>10</sub> 团簇倾向于采用三维结构, Au<sub>10</sub> 可能是金团簇从二维结构到三维结构演化的一个临界点. 从表 1 中的数据我们发现, 尽管 DFT 和 MP2 方法预言 Au<sub>10</sub> 团簇不同的相对稳定性次序, 但计算的平均 Au—Au 距离没有本质区别, 均在 0.27~0.29 nm 之间.

## 2.2 Au<sub>10</sub> 团簇的电子结构

表 2 中给出了 MP2 方法计算的 6 个异构体的 Mulliken 电荷, 可以看出其电荷分布反映其结构对称性. 结构 I 中位于两端的 Au(2)和 Au(10)所带负电荷较多为 -0.139 *e*, Au(3)/Au(4)和 Au(8)/Au(9)上正电荷较为集中, 分别为 0.048 和 0.049 *e*; II 中 Au(6)所带负电荷最多,

为 -0.116 *e*, Au(1)所带正电荷最多, 为 0.094 *e*; III 中位于两端的 Au(5)和 Au(9)所带负电荷均为 -0.129 *e*, 正电荷集中在 Au(4)/Au(10), 为 0.089 *e*. 平面结构 IV 和 VI 中各原子上电荷分布差别较小, 而结构 V 中电荷呈现明显的居域性, 负电荷集中在 Au(2)上. 我们发现三维结构与平面结构电荷分布的规律和特点明显不同, 在三维结构中负电荷主要集中在配位数较少、位于结构顶点的 Au 原子上, 而在平面结构中, 配位数较大的内部原子携带更多的负电荷. 这些电荷分布特点将对不同位置金原子的化学行为产生重要影响.

为进一步研究 Au<sub>10</sub> 团簇异构体的性质, 表 3 给出了不同方法计算得到六种异构体的最高占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)间的能隙. 众所周知, DFT 方法通常低估 HOMO-LUMO 能隙, 表 3 中的数据表明, 四种泛函给出的能隙明显比 MP2 结果小. MP2 计算结果给出 Au<sub>10</sub> 团簇的能隙大于 5 eV, 这与体材金的金属性明显不同, 表明随着尺寸的约化, Au<sub>10</sub> 团簇的性质已明显不同于体材金, 量子尺寸效应是导致纳米金优良物理化学性能的本质原因.

表 2 MP2 方法计算的 Au<sub>10</sub> 团簇的 Mulliken 电荷  
Table 2 Mulliken charges of Au<sub>10</sub> isomers calculated using the MP2 method

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	0.021	-0.139	0.048	0.048	0.021	0.021	0.021	0.049	0.049	-0.139
II	0.094	-0.067	-0.042	0.038	0.095	-0.116	-0.042	0.038	0.069	-0.067
III	-0.030	-0.030	0.050	0.089	-0.129	0.050	0.020	0.020	-0.129	0.089
IV	0.006	-0.017	-0.017	0.071	-0.017	-0.017	-0.043	0.071	-0.043	0.006
V	0.006	-0.142	-0.023	0.057	-0.013	-0.013	0.057	-0.023	0.047	0.047
VI	0.001	0.001	0.083	-0.049	-0.041	0.007	0.083	0.007	-0.049	-0.041

表 3  $\text{Au}_{10}$  异构体的 HOMO-LUMO 能隙  
Table 3 HOMO-LUMO gaps (eV) for  $\text{Au}_{10}$  isomers

	I	II	III	IV	V	VI
B3LYP	1.725	2.348	2.019	2.263	2.312	2.244
PW91	0.960	1.496	1.194	1.368	1.366	1.311
BPW91	0.938	1.512	1.208	1.390	1.387	1.312
B3PW91	1.839	2.435	2.078	2.353	2.378	2.307

为了分析这些低能异构体的前线分子轨道, 我们选择两个代表的三维结构 **I** 和平面结构 **V**, 在图 2 中给出了它们的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的等密度面. 三维结构 **I** 中两端的  $\text{Au}(2)$  和  $\text{Au}(10)$  对 HOMO 的贡献最大, LUMO 主要定域在结构中部; 平面结构 **V** 中边沿的  $\text{Au}(5)$  和  $\text{Au}(6)$  对 HOMO 贡献较大,  $\text{Au}(4)$  和  $\text{Au}(7)$  对 LUMO 贡献较大. 这些等密度面的共同特点是位于结构边沿的 Au 原子对前线分子轨道的贡献较大, 表明这些原子将是化学反应的活性位置, 在金的催化反应中扮演重要角色.

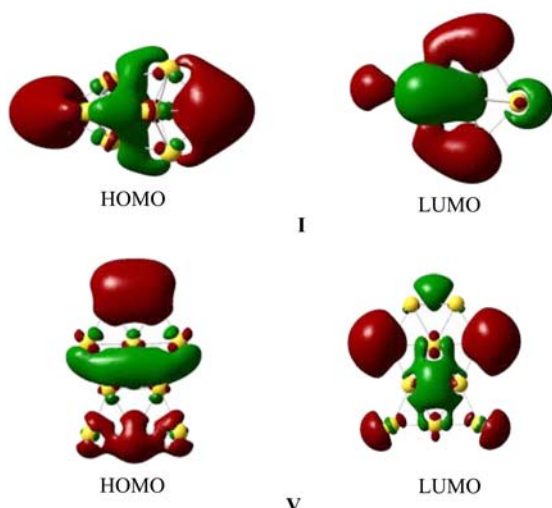


图 2 MP2 计算的结构 **I** 和 **V** 的 HOMO 和 LUMO 轨道  
Figure 2 Isodensity surfaces for the HOMOs and LUMOs of isomers **I** and **V**, calculated at the MP2/6-311G(d) level

### 2.3 $\text{Au}_{10}$ 与 $\text{O}_2$ 的反应性能

众所周知, 金催化的 CO 氧化是上世纪 80 年代末发现纳米金催化活性以来, 在金催化领域最受关注的反应. 20 多年来, 人们对金在该反应中的催化作用进行了大量的实验和理论研究, 对有关机理的认识达成了一些共识, 一般认为分子氧在金催化剂表面吸附使  $\text{O}=\text{O}$  键削弱是反应的关键步骤. 为了理解金纳米材料与  $\text{O}_2$  分子相互作用的性质, 我们以最稳定的  $\text{Au}_{10}$  异构体 **I** 为例, 研究它与分子氧的反应性能. 图 3 给出了优化的  $\text{Au}_{10}\text{-O}_2$  配合物的最稳定结构, 该结构中  $\text{O}_2$  配位到带负

电荷最多的  $\text{Au}(2)$  原子上,  $\text{Au}-\text{O}$  距离为 0.210 nm,  $\text{O}-\text{O}$  距离为 0.134 nm, 与孤立  $\text{O}_2$  分子的  $\text{O}-\text{O}$  键长(0.124 nm)相比拉长 0.010 nm, 约 8%. 布局分析表明,  $\text{Au}_{10}$  与  $\text{O}_2$  之间净的电荷转移量为 0.376 e, 由于  $\text{Au}_{10}$  的 HOMO 轨道比 LUMO 轨道的能量更接近于  $\text{O}_2$  的单占据  $\pi^*$  轨道, 轨道间相互作用的结果使  $\text{Au}_{10}$  HOMO 轨道上的电子流向  $\text{O}_2$  分子的  $\pi^*$  轨道, 结果导致  $\text{O}-\text{O}$  键减弱,  $\text{O}-\text{O}$  距离增加, 从而使  $\text{O}_2$  分子得到活化.  $\text{Au}_{10}\text{-O}_2$  配合物的形成是一个放热过程, 计算的结合能为  $38.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



图 3 MP2 计算  $\text{Au}_{10}\text{-O}_2$  配合物的结构  
Figure 3 Complex geometry of  $\text{Au}_{10}\text{-O}_2$ , calculated at the MP2/6-311G(d) level

### 3 结论

用 DFT 和 MP2 方法系统研究了  $\text{Au}_{10}$  团簇的几何结构、电子性质及其与分子氧的反应性能. 计算结果表明不同方法给出的  $\text{Au}_{10}$  团簇几何构型基本一致, 但相对稳定性次序明显依赖所使用的泛函和理论方法. DFT 预言最稳定的  $\text{Au}_{10}$  异构体呈平面结构, 但与最稳定的三维结构能量差别较小, 不超过  $11.08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . MP2 计算得到最稳定的  $\text{Au}_{10}$  呈三维结构, 且与最稳定的平面结构能量差别较大, 为  $105.71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Mulliken 电荷分布分析表明, 三维结构中团簇顶端配位数较少的 Au 原子携带较多的负电荷, 而平面结构中负电荷通常集中在团簇中心配位数较多的 Au 原子上. MP2 水平上计算的  $\text{Au}_{10}$  团簇的 HOMO-LUMO 能隙大于 5 eV, 显示出与体材金明显不同的电子性质.  $\text{Au}_{10}$  中带较多负电荷的 Au 原子容易与  $\text{O}_2$  相互作用, 形成  $\text{Au}_{10}\text{-O}_2$  超分子配合物, 结合能为  $38.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Au}_{10}$  与  $\text{O}_2$  之间的电荷转移为 0.376 e,  $\text{O}-\text{O}$  距离被拉长 8.0%, 使  $\text{O}_2$  分子明显被活化.

### References

- 1 Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Catal. Lett.* **1987**, 405.
- 2 Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.* **1989**, 115, 301.
- 3 Furche, F.; Ahlrichs, R.; Weis, P.; Jacob, C.; Gilb, S. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 6982.
- 4 Hakkinen, H.; Yoon, B.; Landman, U.; Li, X.; Zhai, H. J.; Wang, L. S. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 6168.

- 5 Wang, J.; Wang, G.; Zhao, J. *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 035418.
- 6 Hakkinen, H.; Landman, U. *Phys. Rev. B* **2000**, 62, R2287.
- 7 Wells, D. H. Jr.; Delgass, W. N.; Thomson, K. T. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 10597.
- 8 Bonacic-Koutecky, V.; Burda, J.; Mitric, R.; Ge, M.; Zampella, G.; Fantucci, P. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 3120.
- 9 Xiao, L.; Wang, L. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 392, 452.
- 10 Walker, A. V. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 094310.
- 11 Fernandez, E. M.; Soler, J. M.; Garzon, I. L.; Balbas, L. C. *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 165403.
- 12 Fa, W.; Luo, C. F.; Dong, J. M. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 205428.
- 13 (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.  
(b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- 14 Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 6671.
- 15 (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.  
(b) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
- 16 Dunlap, B. I.; Connolly, J. W. D.; Sabin, J. R. *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 3396.
- 17 (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.  
(b) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284.  
(c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
- 18 Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- 19 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, 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.; Bakken, V.; 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.; Mallick, 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.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. 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*, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- 20 Lee, H. M.; Ge, M. F.; Sahu, B. R.; Tarakeshwar, P.; Kim, K. S. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 9994.

(A0804152 Zhao, X.)