

Theoretical Study on the Interaction between the M(II)/Al-LDH(M=Zn, Mg) Layer and the Interlayer Anion 1-Anilinonaphthalene-8-Sulfonate (1,8-ANS)*

Chongyang Zhao, Hong Yan[#]

School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing
Email: nagasewa@sina.com.cn, #yanhong@mail.buct.edu.cn

Received: Jun. 26th, 2013; revised: Jul. 19th, 2013; accepted: Jul. 30th, 2013

Copyright © 2013 Chongyang Zhao, Hong Yan. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: The MgAl or ZnAl layered double hydroxide (LDHs) layer cluster and 1,8-ANS were optimized by density functional theory (DFT) at the level of B3LYP-6-31G(d,p)//Lan12DZ. The molecular electronic potential (MEP) of the LDHs clusters and 1,8-ANS are also investigated. The interaction energies between 1,8-ANS and MgAl or ZnAl LDHs layer were calculated. The results indicate that the interaction between 1,8-ANS and MgAl LDHs layer is slightly stronger than that between 1,8-ANS and ZnAl LDHs layer. However, 1,8-ANS and ZnAl LDHs layer is more stable than 1,8-ANS and MgAl LDHs layer in the view of energy.

Keywords: Layered Double Hydroxide (LDH); 1-Anilinonaphthalene-8-Sulfonate (1,8-ANS); Interaction Energy; Density Functional Theory; Molecular Dynamics

M(II)/Al-LDH(M=Zn, Mg)层板与 1,8-ANS 客体分子相互作用的理论研究*

赵重阳, 郦红[#]

北京化工大学理学院, 北京
Email: nagasewa@sina.com.cn, #yanhong@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2013 年 6 月 26 日; 修回日期: 2013 年 7 月 19 日; 录用日期: 2013 年 7 月 30 日

摘要: 利用密度泛函理论, 在 B3LYP-6-31G(d,p)//Lan12DZ 水平上分别优化了有机荧光分子 8-苯胺-1-萘磺酸(1,8-ANS)与镁铝、锌铝水滑石层板单体及 1,8-ANS 与两团簇复合体的几何结构, 计算分析了两者静电势分布以及相互作用能的大小。结果表明 1,8-ANS 与镁铝水滑石层板之间相互作用较之与锌铝水滑石层板之间相互作用更大, 从总体能量上看, 锌铝-ANS 水滑石体系较镁铝-ANS 体系更为稳定。

关键词: 类水滑石(LDHs); 1,8-ANS; 相互作用能; 密度泛函理论研究; 分子动力学

1. 引言

有机荧光染料 1,8-ANS 的荧光性质(荧光波长, 荧光强度以及量子产率等)对环境非常敏感, 因而作为荧

*基金项目: 国家自然科学基金(21101011)。

[#]通讯作者。

光探针广泛用于测定蛋白质折叠^[1,2], 测定微环境疏水亲水性^[3], 测定蛋白质活性结合位点^[4]等领域。但在溶液中 1,8-ANS 的荧光易发生不同程度的猝灭^[5]。将其吸附到极性固体基质上是常用的减少荧光猝灭的有效手段^[6]。

水滑石材料是一种阴离子型层状化合物,它具有夹层状的结构并具有良好的层间离子交换性^[7],已在催化、分子容器、纳米材料等诸多领域引起研究者的广泛关注^[8-10]。最近,实验中将水滑石作为基质,将有机荧光染料插到水滑层间形成固体复合荧光材料,大大提高了其发光效率。实验结果表明,1,8-ANS 引入到锌铝水滑石中能发出比其被引入到镁铝水滑石强的荧光^[11]。这说明,1,8-ANS 与锌铝,镁铝水滑石层板之间的相互作用存在一定的差异。本文旨在通过量子化学理论计算从微观层次上解释、澄清不同层板与 1,8-ANS 的相互作用。

本文利用密度泛函理论,分别优化了 1,8-ANS 与锌铝、镁铝水滑石团簇以及 1,8-ANS 单体与二者复合体团簇的几何结构,分析了两者的静电势分布以及相互作用能的大小。同时利用分子动力学方法计算了 1,8-ANS 在镁铝、锌铝水滑石层间的排布方式。

2. 计算模型与计算方法

2.1. 1,8-ANS 单体的计算

单个 1,8-ANS($C_{16}H_{12}NSO_3^-$)分子的优化采用的计算模型如图 1。图 3~5、7、9 原子标号和原子种类的配色方案均与图 1、图 2 相同。

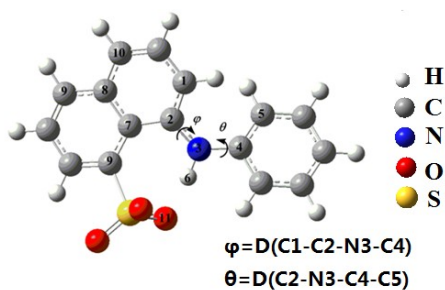


Figure 1. Structure of 1,8-ANS
图 1. 1,8-ANS 分子结构图

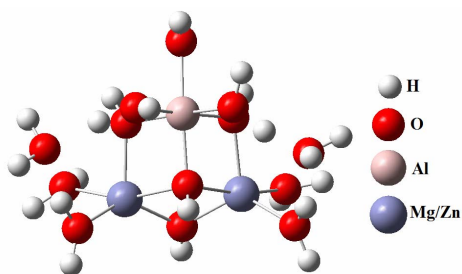


Figure 2. Model of the cluster of M/Al-LDH(M=Mg, Zn) layer
图 2. 锌铝、镁铝水滑石层板团簇模型

2.2. 水滑石层板团簇的优化

根据我们以前的研究,三个原子的团簇是既能反映层板的几何结构,又最省时的模型^[12],故建立如下锌铝,镁铝水滑石团簇的模型。

2.3. 1,8-ANS 在水滑石层间的排布形式

用 ONIOM^[13]方法计算 1,8-ANS 在层板间的取向。将 1,8-ANS 分子作为量化层(QM 层),层板结构应用 UFF 力场,用分子动力学方法进行模拟。因层板带正电荷,1,8-ANS 的磺酸基部分带负电荷较为集中,故构建模型如图 3。水滑石层板结构模型以 Mg/Al 水滑石结构(空间群 R-3 m)为基础,分别构建 Mg/Al-LDHs 和 Zn/Al-LDHs $6 \times 6 \times 1$ 的菱形超晶胞^[14]。计算时几何参数保持不变。

2.4. 1,8-ANS 与水滑石团簇相互作用能的计算

结合水滑石团簇中各原子的电荷密度以及 ONIOM 方法优化得到 ANS 与水滑石层板的相对位置,建立了水滑石团簇与 1,8-ANS 复合体的模型,如图 4。在对复合物体系优化过程中,由于描述的具有相互作用的两个体系的基函数轨道有所重叠,因此进行了基组

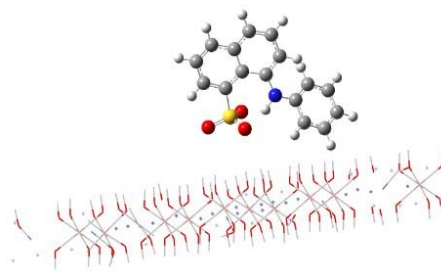


Figure 3. The model of the simulation for orientation of ANS in the M/Al-LDH(M=Mg, Zn) interlayers
图 3. ANS 与镁铝、锌铝水滑石取向模拟的初始模型

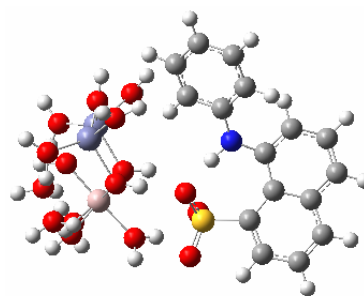


Figure 4. The model of complex of 1,8-ANS and Zn(Mg)Al cluster
图 4. 锌(镁)铝水滑石层板团簇与 1,8-ANS 复合体模型

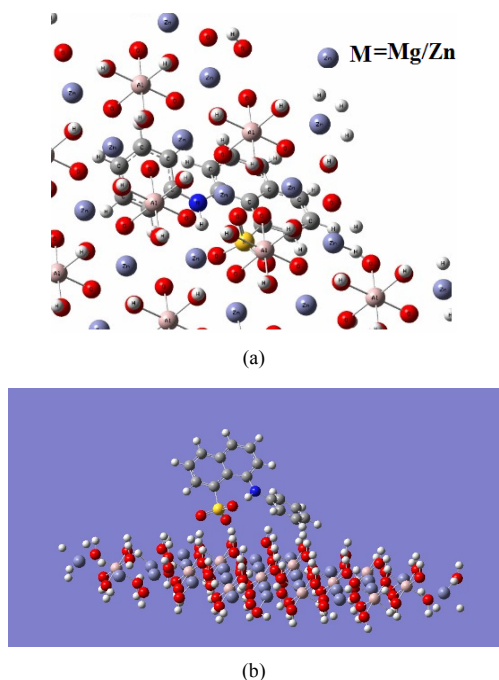


Figure 5. The orientation of 1,8-ANS in M/Al-LDH(M=Mg, Zn)
图 5. 1,8-ANS 在镁(锌)铝水滑石层板(a), (b)间取向结构

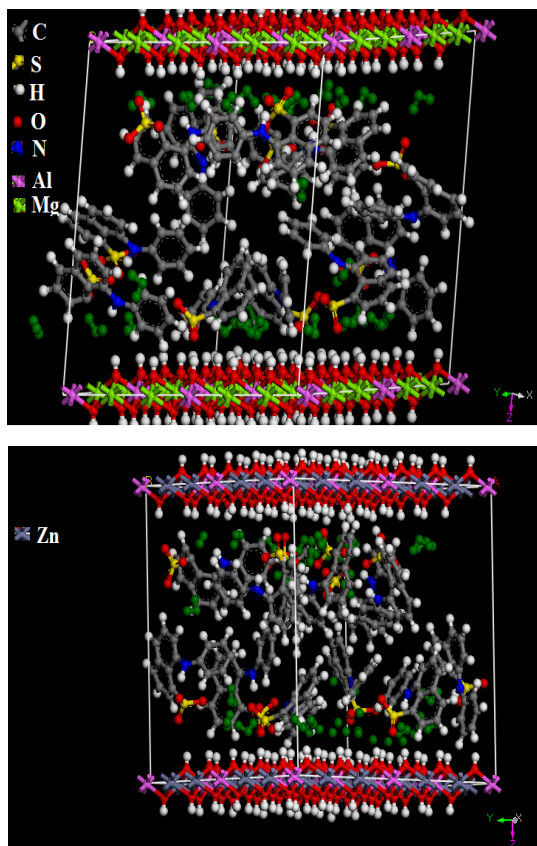


Figure 6. The orientation of 1,8-ANS intersected in MgAl/ZnAl LDHs computed by MD method
图 6. 分子动力学模拟得到的 1,8-ANS 在镁铝/锌铝水滑石层板间的取向

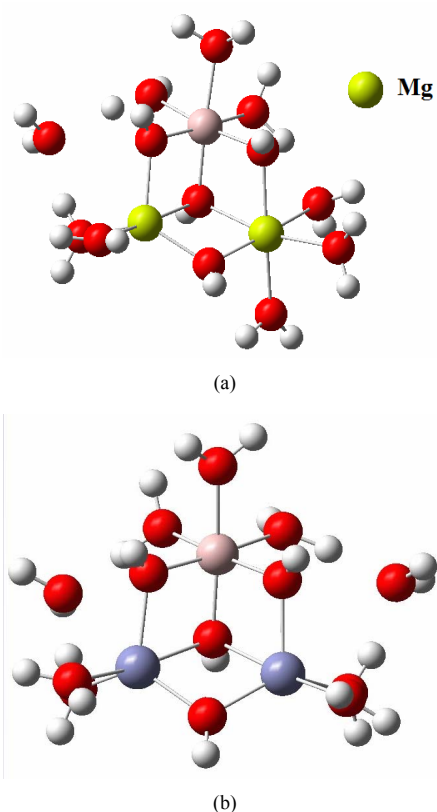


Figure 7. The optimized MgAl-LDH cluster (a) and ZnAl-LDH cluster (b)
图 7. 优化的镁铝(a)和锌铝(b)水滑石层板团簇

重叠误差分析^[15](BSSE)。并在此基础上,计算 1,8-ANS 与水滑石团簇的相互作用能。

量子化学理论计算采用 Gaussian03^[16]软件。计算方法为 B3LYP^[17]方法,对非金属元素碳,氢,氧,氮,硫采用 6-31 + g(d,p)^[18]基组,对金属元素铝,锌,镁用赝基组 Lanl2DZ^[19]处理。优化时没有任何附加条件,并进行了频率验证。静电势由 Multiwfn^[20]软件计算。

2.5. 分子动力学模拟

为了进一步确认 1,8-ANS 插层在锌铝,镁铝水滑石层板的排布情况,采用分子动力学方法(MD)进行考察。

水滑石层板结构模型以 Mg/Al 水滑石结构(空间群 R-3 m)为基础,分别构建 Mg/Al-LDHs 和 Zn/Al-LDHs 6 × 6 × 1 的菱形超晶胞;模型的化学式为:



采用自行开发的 LDHFF 力场^[21], 模拟采用 NPT

系综;温度为 298 K,压强 0.1 MPa,分别使用 Andersen 法和 Berendsen 法^[22]控制;模拟时间为 100 ps,步长为 1 fs。结果显示,系统在模拟开始后 30 ps~40 ps 后即达到结构和能量稳定状态,故在接下来的 60 ps 内,每 50 fs 记录一次动力学轨点(dynamic trajectories)。以上模拟过程均在 Materials Studio 4.0 (Accelrys Inc., San Diego)软件包中的 Discover 模块中运行。

3. 结果与讨论

3.1. 1,8-ANS 层间取向的计算

3.1.1. ONIOM 方法计算结果

使用 ONIOM 的方法得到 1,8-ANS 在层间的取向如图 8 所示。

图中可以看出 ANS 由于磺酸基带较多电荷而导致磺酸基靠近层板。镁铝, 锌铝两种层板中结果是一致的。

3.1.2. 分子动力学计算层间 1,8-ANS 排布

分子动力学分析结果如图 6 所示。

结果表明, 1,8-ANS 在层板中磺酸基靠近层板,

佐证了 ONIOM 方法预测的 1,8-ANS 在层板中的朝向。但是层间 1,8-ANS 分子构象各有不同, 而且排列并不整齐, 而且插层到锌铝水滑石层板中的 1,8-ANS 比插层到镁铝水滑石层板中的略显紧凑。

3.2. 1,8-ANS 与层板团簇单体的前线轨道

图 7 是优化出的镁铝(1)、锌铝(2)水滑石层板团簇的结构。

根据优化出的镁铝、锌铝水滑石团簇几何结构, 可以明显看到, 团簇中全部 H 由于与电负性很强的氧原子而显正电性, 预计可以和 1,8-ANS 具有较强吸电子作用的磺酸基上的氧形成有较强相互作用。

而且由表 1 可知, 由于镁铝、锌铝水滑石的前线轨道能量与 1,8-ANS 的前线轨道能量相差较大, 故无论是 1,8-ANS 的占据轨道与镁铝、锌铝水滑石团簇的空轨道, 还是 1,8-ANS 的空轨道与镁铝、锌铝水滑石团簇的占据轨道之间都不会产生强的相互作用, 因而 1,8-ANS 与水滑石团簇之间不可能形成化学键, 而是主要是依靠弱相互作用力(包括可能出现的氢键, 取向力, 诱导力, 色散力等)来维持体系的稳定。

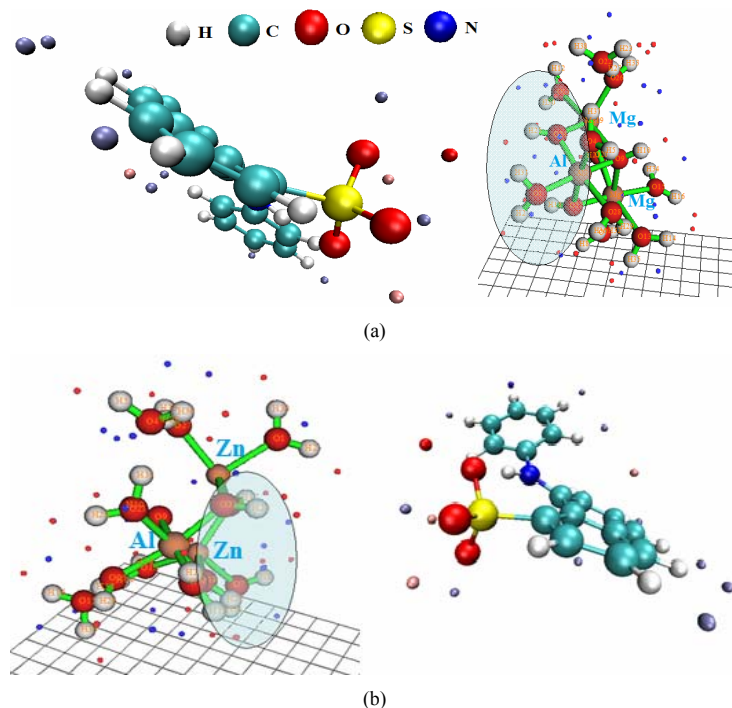


Figure 8. Molecular electronic potential (MEP) of Mg/ZnAl cluster and 1,8-ANS (a)/(b). For the MgAl/ZnAl cluster, blue points represent the minima of MEP and red points represent the maxima; For 1,8-ANS, blue points represent the maxima of MEP and red points represent the minima. The regions in the elliptical in the LDHs clusters are close to 1,8-ANS. 1,8-ANS and Mg/ZnAl cluster show opposite charge.

图 8. Mg/ZnAl 水滑石团簇与 1,8-ANS 分子静电势(1)/(2)。Mg/ZnAl 团簇中蓝色表示静电势极小值点, 红色为极大值点。1,8-ANS 中蓝色为极大值点, 浅红为极小值点。Mg/ZnAl 团簇中圈出部分为与 1,8-ANS 的磺酸基靠近的区域。1,8-ANS 与 Mg/ZnAl 团簇电荷异号

Table 1. Energies of HOMOs and LUMOs of 1,8-ANS and Zn/Mg-Al cluster, in Hartree**表 1. 1,8-ANS, 锌铝, 镁铝团簇轨道能量(单位: Hartree)**

轨道	1,8-ANS	锌铝层板团簇	镁铝层板团簇
HOMO	-0.081	-0.618	-0.661
HOMO-1	-0.119	-0.632	-0.650
HOMO-2	-0.131	-0.646	-0.629
LUMO	0.053	-0.365	-0.369
LUMO+1	0.080	-0.340	-0.344
LUMO+2	0.081	-0.335	-0.337

3.3. ANS 单体及其在两种复合物中的差异

3.3.1. 几何构型的差异

1,8-ANS 与水滑石层板团簇复合后, 几何构型与单体相比发生了一定的改变。表 2 为单体 ANS, 与镁铝及锌铝水滑石团簇复合后的 ANS 的几何参数。

从表中数据可以看出, 1,8-ANS 在 ZnAl 复合物中 H6-O11 键长最短, 为 1.600 Å, 在 MgAl 团簇复合物中 H6-O11 键长最长。除了 H6-O11 键外, 二面角 θ 和 φ 也有比较明显的改变。说明 θ 和 φ 所代表的苯环和苯胺基团的扭转比较自由。

但 1,8-ANS 所带电荷有明显改变。ANS 单体电荷为-1, 在 MgAl 水滑石团簇复合物中是-0.768, 在 ZnAl 水滑石团簇复合物中是-1.564。表明在形成 ANS-镁铝团簇复合物时, 0.232 单位电荷从 1,8-ANS 中转移到团簇中, 而在 ANS-锌铝团簇复合物中, 1,8-ANS 则从层板团簇中得到 0.564 单位电荷。而 1,8-ANS 单体中磺酸基电荷是-0.260, 而在 ANS-MgAl 团簇复合物中是-0.734, 在 ANS-ZnAl 团簇复合物中是-0.569, 说明由于磺酸基的吸电子性质, 它从周围环境中吸收了较多的电荷。

3.3.2. ANS 单体与两种复合物中前线轨道的差异

表 3 中的数据表明水滑石团簇的微扰很小, 导致所列前线轨道能量值都差别不大。

3.3.3. ANS 单体以及镁铝, 锌铝团簇静电势分析

图 8 中(1)和(2)分别为 MgAl、ZnAl 团簇静电势极值点和依据复合物中 1,8-ANS 几何结构的电子密度计算得到的静电势极值点。图中椭圆区域标记出水滑石团簇中与 1,8-ANS 较为靠近的区域。

Table 2. Geometries of 1,8-ANS and that in ANS-MgAl/ZnAl complexes (Bond length: Å; bond angle: degree)**表 2. 1,8-ANS 单体与及其在 ANS-ZnAl、MgAl 层板复合物中的几何参数, 原子标号见图 1(键长: Å; 键角, 二面角: 度)**

	C4-N3	C2-N3	H6-O13	A(C4-N3-C2)
ANS	1.396	1.379	1.668	129.96
ANS-MgAl	1.388	1.398	1.687	130.27
ANS-ZnAl	1.396	1.398	1.600	127.16
	D(C2-C7-C8-C9)	D(C9-C7-C8-C10)	φ	θ
ANS	172.15	170.94	-12.72	-29.37
ANS-MgAl	170.69	169.73	-19.85	-13.12
ANS-ZnAl	171.24	172.95	-25.10	-27.08

Table 3. Frontier molecular orbital of 1,8-ANS and that in ANS-ZnAl, MgAl complexes**表 3. 1,8-ANS 孤立体系与复合物中 1,8-ANS 的前线轨道能量**

轨道	ANS/Hartree	ANS in ZnAl/Hartree	ANS in MgAl/Hartree
HOMO	-0.081	-0.083	-0.085
HOMO-1	-0.119	-0.110	-0.109
HOMO-2	-0.131	-0.130	-0.129
LUMO	0.053	0.048	0.047
LUMO+1	0.080	0.075	0.076
LUMO+2	0.081	0.080	0.081

对比图 8 的(1)和(2), MgAl 和 ZnAl 团簇中与 1,8-ANS 磺酸基靠近区域极值点密集程度基本一致。而 1,8-ANS 磺酸基部分极值点分布大致相同, 因此, 可以定性判断出 1,8-ANS 与 MgAl、ZnAl 两种团簇的相互作用差异并不显著。

3.3.4. ANS 单体以及镁铝, 锌铝团簇相互作用能

复合物体系经 BSSE 校正后的相互作用能由公式(1)得出

$$E_{\text{int}} = E_{\text{A-B,correct}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}} \quad (1)$$

式中 $E_{\text{A-B,correct}}$ 是经 BSSE 校正过的复合物能量。 E_{A} 和 E_{B} 为单体 A 或者 B 经优化后的能量。表 4 列出了 BSSE 校正后 ANS-MgAl 以及 ANS-ZnAl 复合物能量, 以及复合物中两个单体的能量。

由表 4 可知: 1,8-ANS 与镁铝层板团簇相互作用能为 0.2025 Hartree (127.07 kcal/mol); 与锌铝层板团簇相互作用能是 0.1879 Hartree (117.91 kcal/mol)。两

Table 4. Interaction between 1,8-ANS and MgAl or ZnAl cluster
表 4. 1,8-ANS 与镁铝, 锌铝团簇能量及相互作用能(Hartree)

	1,8-ANS	层板团簇	复合物	相互作用能
ANS-MgAl	-1295.6347	-994.6375	-2290.4747	0.2025
ANS-ZnAl		-1123.9736	-2419.7962	0.1879

者相互作用能差别为 9.17 kcal/mol。说明 1,8-ANS 与镁铝水滑石团簇相互作用能稍强于它与锌铝水滑石团簇的相互作用。从总体能量上看, 锌铝-ANS 水滑石体系较镁铝-ANS 体系更为稳定。

4. 结论

1) ONIOM 方法和分子动力学计算表明 1,8-ANS 在水滑石层间的取向是磺酸基与层板接近;

2) 根据 1,8-ANS 的 LUMO 轨道能量与镁铝, 锌铝水滑石层板团簇的 HOMO 轨道能量的对比, 可知 1,8-ANS 和水滑石层板团簇仅存在弱相互作用。

3) 通过静电势分析得知 1,8-ANS 与锌铝、镁铝团簇相互作用差别很小。根据基组重叠误差校正计算得到 1,8-ANS 与层板团簇的相互作用能表明, 1,8-ANS 与镁铝层板相互作用稍强于锌铝层板团簇相互作用。从总体能量上看, 锌铝-ANS 水滑石体系较镁铝-ANS 体系更为稳定。本文从微观角度说明了层板与客体间的相互作用, 对构筑新型层状无机-有机超分子复合结构体系提供了理论参考。

5. 致谢

感谢国家自然科学基金的资助。

参考文献 (References)

[1] F. Cañaveras, R. Madueño, J. Sevilla, M. Blazquez and T. Pineda. Role of the functionalization of the gold nanoparticle surface on the formation of bioconjugates with human serum albumin. *The Journal of Physical Chemistry, C*, 2012, 116(18): 10430-10437.

[2] A. M. Tan, M. T. Henzl. Evidence for a Ca^{2+} -specific conformational change in avian thymic hormone, a high-affinity β -parvalbumin. *Biochemistry*, 2009, 48(18): 3936-3945.

[3] M. Mehrabia, S. Ghobadi and R. Khodarahmi. Spectroscopic study on the interaction of celecoxib with human carbonic anhydrase II: Thermodynamic characterization of the binding process. *Journal of Photochemistry and Photobiology B*, 2009, 97(2): 161-168.

[4] F. Dinga, Y. Suna, J. X. Diao, X. N. Li, X. L. Yang, Y. Sun and L. Zhang. Features of the complex of food additive hesperidin to hemoglobin. *Journal of Photochemistry and Photobiology B*, 2012, 106(5): 53-60.

[5] 许金钩, 王尊本. 荧光分析法[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 65-69.

[6] H. J. Buschmann, T. Wolff. Fluorescence of 1-anilinonaphthalene-8-sulfonate in solid macrocyclic environments. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 1999, 121: 99-103.

[7] 杜以波, D. G. Evans, 孙鹏, 段雪. 阴离子型层状柱材料研究进展[J]. *化学通报*, 2000, 5: 20-24.

[8] M. F. Shao, J. B. Han, M. Wei, D. G. Evans and X. Duan. The synthesis of hierarchical Zn-Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(1): 519-524.

[9] Z. J. Huang, P. X. Wu, Y. H. Lu, X. R. Wang, N. W. Zhu and Z. Dang. Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano-TiO₂ immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: A mechanism study. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 15: 70-78.

[10] G. Carja, L. Dartu, K. Okada and E. Fortunato. Nanoparticles of copper oxide on layered double hydroxides and the derived solid solutions as wide spectrum active nano-photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 222(15): 60-66.

[11] Z. Y. Sun, L. Jin, W. Y. Shi, M. Wei and X. Duan. Preparation of an anion dye intercalated into layered double hydroxides and its controllable luminescence properties. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 293-300.

[12] H. Yan, M. Wei, J. Ma, F. Li, D. G. Evans and X. Duan. Theoretical study on the structural properties and relative stability of M(II)-Al layered double hydroxides based on a cluster model. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(21): 6133-6147.

[13] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber and K. Morokuma. ONIOM: A multilayered integrated MO + MM method for geometry optimizations and single point energy predictions. A test for diels-alder reactions and Pt(P(t-Bu)₃)₂ + H₂ Oxidative Addition. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(50): 19357-19363.

[14] R. Allmann. The crystal structure of pyroaurite. *Acta Crystallographica Section B*, 1968, 24(7): 972-977.

[15] S. F. Boys, F. Bernardi. Calculation of small molecular interactions by differences of separate total energies some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 1970, 19(4): 553-566.

[16] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 2003.

[17] A. D. Beck. Density functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *Journal of Chemical Physics*, 1996, 104(3): 1040-1046.

[18] J. A. Pople, R. K. Nesbet. Self-Consistent orbitals for radicals. *Journal of Chemical Physics*, 1954, 22(3): 571-572.

[19] P. J. Hay, W. R. Wadt. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *Journal of Chemical Physics*, 1985, 82(1): 270-283.

[20] Lu T, Chen F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33: 580-592.

[21] S. T. Zhang, H. Yan, M. Wei, D. G. Evans and X. Duan. Valence force field for layered double hydroxide materials based on the

parameterization of octahedrally coordinated metal cations. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(5): 3421-3431.

[22] A. K. Rappe, W. A. Goddard. Charge equilibration for molecular

dynamics simulations. The Journal of Physical Chemistry, 1991, 95(8): 3358-3363.