

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

乙烯基 \tilde{A}^2A'' 电子态的振转分析

周晓国* 刘世林

(中国科技大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026)

摘要 通过 193 nm 光解丁烯酮分子产生乙烯基自由基($\cdot C_2H_3$). 经射流冷却后, 以另一束可调谐激光光解 $\cdot C_2H_3$, 生成的氢原子碎片经共振增强多光子电离(REMPI)过程, 记录氢离子信号随光解波长变化, 得到 21180~21320 cm^{-1} 范围内乙烯基 $\tilde{A}^2A''(\nu'_{5,6,8}=1) \leftarrow \tilde{X}^2A'(\nu''=0)$ 跃迁的振转光谱. 结合量化计算和光谱拟合, 对该段光谱进行了细致的振转分析, 确定了各振动谱带位置, 识别了其中主要的转动跃迁. 由光谱拟合得到各振动能级的预解离寿命, 讨论了其与振动模式及激发转动量子数的依赖关系, 证实了理论预测的乙烯基 \tilde{A}^2A'' 电子态的面内解离机制.

关键词: 乙烯基自由基, 共振增强多光子电离, 预解离

中图分类号: O643

Ro-vibrational Analysis of the \tilde{A}^2A'' Electronic State of the Vinyl Radical

ZHOU, Xiao-Guo* LIU, Shi-Lin

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract Vinyl radical was generated by photolysing methyl vinyl ketone at 193 nm, then was photodissociated by another tunable laser in the 21180~21320 cm^{-1} range. The dissociated H atom fragments were ionized and detected by resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) processes. The ro-vibrational action spectra of the $\tilde{A}^2A''(\nu'_{5,6,8}=1) \leftarrow \tilde{X}^2A'(\nu''=0)$ of vinyl radical were recorded by monitoring the H^+ ion intensity with dissociation laser wavelength. The corresponding analyses were obtained with the aid of quantum chemical calculations and spectroscopic simulations, vibrational bands and main rotational transitions were definitely assigned. Additionally, the predissociative lifetime was derived from the simulated linewidth, and its dependence on the vibrational mode and rotational quantum number was discussed. The in-plane dissociation mechanism of the \tilde{A}^2A'' state predicted by theoretical studies was confirmed.

Keywords: Vinyl radical, Resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI), Pre-dissociation

乙烯基自由基($\cdot C_2H_3$)作为最简单的开壳层烯烃自由基, 是大气化学和燃烧化学中的重要中间物, 在不饱和碳氢化合物燃烧过程中起重要作用^[1-3]. 因此, 它的物理化学性质是研究不饱和碳氢化合物的基本内容之一, 长期以来受到了广泛研究和关注. 然而由于很难得到稳定和高浓度的自由基源, 以往的实验和理论研究主要集中在乙烯基的基态性质, 而电子激发态的研究相对较少^[4-11]. 简单地说, 乙烯

基在被激发后, 可能存在两个解离通道



Sevin 等^[6]通过理论计算进一步研究了乙烯基的低电子态在对称面内沿 C—H 键解离的分子结构和势能变化. Paddon-Row 等^[7]则在较高的量子化学水平上得到了完整的 $\cdot C_2H_3$ 的低电子态势能面结构. $\cdot C_2H_3$ 基态的绝热解离产物分别是 HCCH 和 $\cdot CCH_2$ 基电

Received: September 30, 2005; Revised: December 7, 2005. *Correspondent, E-mail: xzhou@ustc.edu.cn; Tel: 0551-3600031; Fax: 0551-3602323.
国家自然科学基金(20050000)资助项目

子态和基态氢原子碎片;而激发态 \tilde{A}^2A'' 的绝热解离产物则是 HCCH 和 $\cdot CCH_2$ 碎片的电子激发态. Zhang 等^[12]对 $\cdot C_2H_3$ 的 \tilde{X}^2A' 和 \tilde{A}^2A'' 势能面的研究表明, 当 $\cdot C_2H_3$ 被激发至 \tilde{A}^2A'' 态后, 通过内态转换(internal conversion)回到基电子态的高振动能级, 进一步沿基态势能面解离.

相对于理论研究, 实验对乙烯基电子激发态的研究更加缺乏, 尤其是其光谱和解离动力学的研究非常有限. 直到 1983 年, Hunziker 等^[13]首次在实验上得到 $\cdot C_2H_3$ 的 $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ 吸收光谱(360~500 nm), 观测到若干振动谱峰. 其后, Pibel 等^[14]利用 CRDS 技术重新研究了 415~530 nm 波段范围内的乙烯基光谱, 观测到谱线明显加宽的现象, 由此证实了 \tilde{A}^2A'' 态预解离机制的存在. Xu 等^[15]以 193 nm 激光光解卤代乙烯和丁烯酮, 并采用氢原子里德堡态时间飞行技术(Rydberg Tagging)研究了 $\cdot C_2H_3$ 在 327.4 和 366.2 nm 下的光解动力学, 首次在实验上证实了解离通道 $\cdot CCH_2 + H$ 的存在. 而 Pushkarsky 等^[16]利用光解丁烯酮产生 $\cdot C_2H_3$, 得到了 19300~23000 cm^{-1} 范围内的激发光谱. 由于射流冷却的效果, 他们得到的光谱分辨率较过去的实验有了很大的提高, 在此基础上初步完成了 $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ 光谱的振动标识. 随后, 他们利用离子成像技术研究了 \tilde{A}^2A'' 态的光解离动力学^[15]. 最近, 我们^[16]也通过光解丁烯酮产生 $\cdot C_2H_3$, 得到了 $\cdot C_2H_3$ 射流冷却条件下的 $\tilde{A}^2A''(\nu'=0) \leftarrow \tilde{X}^2A'(\nu''=0)$ 态的转动光谱标识, 并讨论了在 $\tilde{A}^2A''(\nu'=0)$ 附近的预解离动力学行为.

迄今为止, 乙烯基自由基 \tilde{A}^2A'' 态光谱的研究仍不完善, 特别是各振动模式的标识不确定. 以往的标识仅仅依赖于相关计算的振动频率值的大小, 然而不同的理论计算得到的结果也相差甚远. 同时不同的振动对称性对应跃迁类型也是不同的, 最终导致谱峰结构和轮廓都不相同, 而且不同的振动模式对解离的贡献也可能显著不同. 因此, 在未考虑振动对称性的基础上, 以往的简单标识是不充分的. 为了完善研究 $\cdot C_2H_3$ 的 \tilde{A}^2A'' 态的预解离动力学, 细致地了解它的振转光谱结构是非常必要的. 我们期望能够得到明确的乙烯基振动模式信息(包括振动频率和对称性), 从而确定地标识 $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ 跃迁的振转光谱, 进而对 $\cdot C_2H_3$ 的 \tilde{A}^2A'' 态的预解离过程进行较为

深入的了解.

1 实验装置

实验装置有脉冲分子束系统, 脉冲激光系统, 飞行时间(TOF)质谱仪, 详见文献[17-18].

前滞压力为 $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$ Pa 的丁烯酮(MVK)/Ar(浓度约为 1%)混合气经喉道直径为 0.5 mm 的脉冲喷嘴喷入束源真空室, 在下方 2.5 cm 处经 skimmer 准直后进入电离室, 直至位于 TOF 引入电场间的激光电离区域. 束源室和电离室的动态真空条件分别是 1×10^{-3} Pa 和 2×10^{-4} Pa.

ArF 准分子激光(193 nm, GAM Laser Inc.)经 1 m 聚焦透镜作用于喷嘴下方的脉冲分子束上, 光解 MVK 得到乙烯自由基. 一台 Nd:YAG 激光(PRO-190, Spectra Physics)输出的 355 nm 三倍频光泵浦染料激光器(PRSC-LG-24, Sirah), 其输出的偏振光(480~520 nm, 线宽 0.05 cm^{-1})进入电离真空室, 用以激发射流冷却后的乙烯基, 实现乙烯基的 $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ 电子态跃迁. 同时, 该 Nd:YAG 激光输出的 532 nm 二倍频光用以泵浦另一台染料激光器(PRSC-LG-18, Sirah), 其输出的染料激光经 KD*P 晶体倍频至 364 nm 左右, 然后通过 Kr 池三倍频产生 121.3 nm 的氢原子 VUV 激光(Lyman- α 线), 直接作用于 \tilde{A} 态预解离生成的氢原子碎片, 并由残余的 363.9 nm 激光进一步电离, 实现氢原子电离的(1+1')REMPI(resonance-enhanced multiphoton ionization)过程探测(见图 1 附图).

电离生成的所有离子经电场引出、加速后, 经 32 cm 长的时间飞行(TOF)管, 由微通道板(MCP)接收. 输出的信号经 Boxcar 平均 30 次后由计算机采集. 同时, 利用 CO 分子的(2+1)REMPI 的 $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$ 电子跃迁标准谱线校正了激光波长.

2 对称性分析

乙烯自由基是平面结构, 属 C_s 点群的非对称陀螺分子. 因此, 其转动光谱中的光谱项表达形式较为复杂^[19],

$$F(J_r) = \frac{1}{2}(B+C)J(J+1) + \left[A - \frac{1}{2}(B+C) \right] W_r \quad (1)$$

其中, W_r 是转动常数 A 、 B 、 C 和总角动量量子数 J 的复杂函数, 具体形式见文献[20]. τ 取数值从 $-J$, $-J+1$, \dots , J . 实际上, 乙烯基两个电子态的转动常数 B 和 C

很接近, 均在 1.0 cm^{-1} 左右. 因此, 我们采用扁长对称陀螺分子 ($I_B=I_C$) 近似处理, 由此转动光谱项简化为

$$F(J, K_a) = BJ(J+1) + (A-B)K_a^2 \quad (2)$$

K_a 为角动量 J 在 A 轴的投影量子数. 另外, 由理论计算知道, 乙烯基 \tilde{X} 和 \tilde{A} 电子态的对称性分别为 $^2A'$ 和 $^2A''$, 而振动模式的对称性分别是 ν'_5 (CH_2 rock+面内弯曲振动, A')、 ν'_6 ($\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动, A')和 ν'_8 (扭转振动, A''). 这样, 总波函数的对称性是电子波函数与振动波函数的直积, 跃迁对称性为

$$\tilde{A}^2A''(\nu'_5=1) \leftarrow \tilde{X}^2A'(\nu''=0) \quad A'' \leftarrow A'$$

$$\tilde{A}^2A''(\nu'_6=1) \leftarrow \tilde{X}^2A'(\nu''=0) \quad A'' \leftarrow A'$$

$$\tilde{A}^2A''(\nu'_8=1) \leftarrow \tilde{X}^2A'(\nu''=0) \quad A' \leftarrow A'$$

而 $A'' \leftarrow A'$ 跃迁偶极矩沿 C 轴方向, 属 C 型光谱跃迁, 光谱为垂直跃迁谱带, 选择定则为^[21]

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = \pm 1; \Delta K_c = 0, \pm 2$$

$A' \leftarrow A'$ 跃迁偶极矩沿 A 轴方向, 属 A 型光谱跃迁, 光谱为平行跃迁谱带, 选择定则为^[21]

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = 0; \Delta K_c = 0, \pm 1$$

3 结果与分析

典型的氢原子碎片的 REMPI 激发光谱如图 1 所示. 当没有乙烯基的激发解离光作用时, 氢原子仅来源于母体 MVK 的 193 nm 光解, 经射流冷却和 skimmer 准直后, 其沿解离激光传播方向的平动能分量非常小, 因此由它引起的 Doppler 加宽很小, 光谱表现为峰宽较窄的旋轨耦合双峰结构 ($^2P_{1/2}$ 、 $^2P_{3/2}$). 而当解离激光作用时, 乙烯基解离生成的氢原子碎片具有较大的平动能 (区别于 MVK 生成的氢原子). 这样, 其 REMPI 光谱存在明显的 Doppler 加宽. 我们相应地称来源于乙烯基和 MVK 解离的氢原子为“热”氢原子和“冷”氢原子. 由此可以选择恰当的激

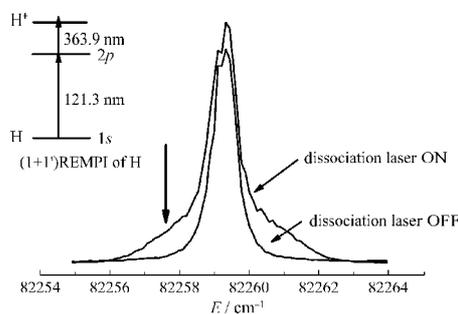


图 1 乙烯基自由基解离生成的氢原子碎片的(1+1') REMPI 光谱

Fig.1 (1+1') REMPI spectra of H atom dissociated from vinyl radical

发波长 (如图 1 中的鉴直向下箭头所示) 作为探测“热”氢原子波长, 通过扫描乙烯基的激发解离光波长 (扫描步长 0.1 cm^{-1}), 测量氢原子碎片信号强度随波长的变化, 由此可以记录乙烯基 $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ 跃迁对应的激发光谱. 在实验光谱范围内, 测量的乙烯基振动分辨激发光谱与 Pushkarsky 等^[14]采用类似实验方法得到的结果相同. 由此可以确定, 这里所讨论的光谱对应于乙烯基自由基的 $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ 跃迁振转光谱.

由于预解离加宽, 谱线分辨相对较差, 仅能得到 $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ 跃迁的转动轮廓和近转动分辨光谱, 21180~21320 cm^{-1} 范围内的光谱如图 2 所示, 主要的三组谱带 I、II、III 分别归属于 $\tilde{A}^2A''(\nu'_{5,6,8}=1) \leftarrow \tilde{X}^2A'(\nu''=0)$ 跃迁谱带. 然而, 由于各谱带间存在一定程度的重叠 (特别是 I 和 II), 很难直接明确各谱峰归属. 另外, 在 21205 cm^{-1} 附近的谱峰峰宽与其它谱峰明显不同, 即谱带 I 中 a、b 和 c 峰形成的转动峰结构在谱带 II 和 III 中未出现. 为进一步明确各振动谱带对应振动模式, 需通过光谱拟合确定其振动频率和光谱轮廓.

由于多参数光谱拟合通常不能给出唯一的结论, 因此需要对研究体系有一定的预先了解和假定, 才能实现振转光谱的准确标识. 因此, 利用量子化学从头计算和密度泛函理论 (DFT) 重新计算了乙烯基自由基的基态 \tilde{X} 和第一电子激发态 \tilde{A} 的稳定构型及相关性质, 转动常数、振动频率和对称性如表 1 所示. 由于所计算的体系为开壳层结构, 可能存在较大的自旋污染影响. 为此特别观察电子激发前后 $\langle S^2 \rangle$ 本征值的变化. 在 HF、MP2 和 B3LYP 计算中, $\langle S^2 \rangle$ 本征值在投影前为 0.756, 相对于标准值 0.75 的误

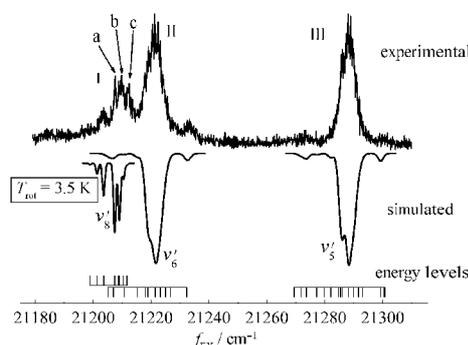


图 2 射流冷却下, 乙烯基 $\tilde{A}^2A''(\nu'_{5,6,8}=1) \leftarrow \tilde{X}^2A'(\nu''=0)$ 跃迁的实验和拟合光谱

Fig.2 The experimental and simulated spectra of the $\tilde{A}^2A''(\nu'_{5,6,8}=1) \leftarrow \tilde{X}^2A'(\nu''=0)$ transition of vinyl radical at jet-cooled condition

表 1 理论计算的乙烯基 \tilde{A} 和 \tilde{X} 电子态的振动频率和对称性
Table 1 Calculated vibrational frequencies and symmetry of the \tilde{A} and \tilde{X} states of vinyl

Vibration mode	6-311+G [*]					Sym.	
	B3LYP	HF	MP2	CAS(7,7)	CIS		
X^2A'	ν_9 , o,p bend	916.8	959.4	1042.6	920.5	—	A''
	ν_{18} , torsion	808.0	885.4	966.5	841.0	—	A''
	ν_{17} , i,p bend	718.4	820.8	751.3	796.8	—	A'
	ν_6 , C—C stretch	1648.4	1401.0	1852.9	1607.9	—	A'
	ν_{35} , CH ₂ rock	1057.8	1184.4	1099.1	1155.9	—	A'
	ν_{14} , CH ₂ scissors	1401.3	1622.6	1440.7	1420.5	—	A'
	ν_{38} , α H C—H stretch	3233.7	3393.9	3302.3	3390.6	—	A'
	ν_{28} , C—H sym. stretch	3039.4	3242.7	3134.8	3056.8	—	A'
	ν_{15} , C—H asym. stretch	3137.6	3339.3	3239.3	3305.5	—	A'
A^2A''	ν_9 , o,p bend	850.0	805.6	911.9	883.9	838.4	A''
	ν_{18} , torsion	1142.3	1015.1	1208.0	1301.2	1570.0	A''
	ν_{17} , i,p bend	949.7	1011.7	967.6	963.6	1005.9	A'
	ν_6 , C—C stretch	1191.5	1256.0	1239.4	1156.8	2153.6	A'
	ν_{35} , CH ₂ rock	1290.5	1378.1	1318.4	1356.9	1350.7	A'
	ν_{14} , CH ₂ scissors	1531.7	1642.7	1565.6	1581.8	1658.0	A'
	ν_{38} , α H C—H stretch	2944.8	3154.8	3029.8	3124.9	3242.9	A'
	ν_{28} , C—H sym. stretch	3018.8	3239.1	3119.6	2992.3	3130.5	A'
	ν_{15} , C—H asym. stretch	3140.9	3345.9	3245.4	3340.1	3311.6	A'

差在 1%以内, 这样自旋污染在计算中影响甚微. 其所有量子化学计算都是在 Gaussian 2003 程序包^[22]上完成. 其中, $\nu'_5(A')$ 、 $\nu'_6(A')$ 和 $\nu'_8(A'')$ 的振动频率非常接近, 而且不同的计算方法给出的频率大小顺序也不同, 这就为依据振动频率值直接实现振动模式标识带来很大的困难. 因此, 必须综合考虑振动频率和对称性的影响, 特别是不同的跃迁对称性将导致光谱转动结构完全不同.

在光谱拟合过程中, 忽略离心畸变、自旋-轨道耦合及其它高阶项修正, 仅略微调整计算得到的分子构型参数, 实现转动光谱的最优拟合. 为考虑预解离的影响, 采用了较为复杂的 Voigt 线型(Gaussian 线型和 Lorentzian 线型函数的叠加)进行拟合, 其中

Gaussian 线型参数 $\Delta\nu_G$ 采用激光的线宽固定不变, 而 Lorentzian 线型参数 $\Delta\nu_L$ 则反映预解离程度, 与系统射流冷却后的转动温度 T_{rot} 同是拟合过程中的重要优化参数. 具体的光谱拟合过程采用了 SpectView 程序^[23]完成. 最终的拟合光谱如图 2 所示, 同时用下方的短竖线表示出主要的转动跃迁. 实验拟合得到的振动频率, 分子转动常数和 Lorentzian 线宽 $\Delta\nu_L$ 列于表 2 中, 与 B3LYP 计算值相比误差小于 2%.

当前的实验体系转动温度 T_{rot} 为 3.5 K, 这与我们相同实验条件下得到的 $\tilde{A}^2A''(\nu'=0) \leftarrow \tilde{X}^2A'(\nu''=0)$ 的近转动光谱分析的结果^[6]是一致的. 谱带 I 是扭转振动 ν'_8 的转动结构, a、b 和 c 峰分别是转动峰 ($J'=1, 2$ 和 3), 其谱峰峰宽 (0.6 cm^{-1}) 远小于谱带 II (ν'_6)、

表 2 实验光谱拟合得到的乙烯基的振动频率、分子常数和线宽
Table 2 Simulated vibrational frequencies, molecular constants and linewidth of vinyl (unit: cm^{-1})

	Energy	Frequency	A	B	C	$\Delta\nu_L$
$X^2A'^a$	0.0		7.913	1.083	0.949	
A^2A''	20059.1 ^a		6.173 ^a	0.983 ^a	0.840 ^a	0.7 ^a
$\nu_5=1$	21280.8	1221.7	6.400	0.987	0.842	1.3
	B3LYP ^b	1290.5	6.391	0.982	0.845	
$\nu_6=1$	21214.0	1154.9	6.320	1.010	0.862	1.5
	B3LYP ^b	1191.5	6.232	0.984	0.840	
$\nu_8=1$	21205.6	1146.5	6.098	0.980	0.845	0.6
	B3LUP ^b	1142.3	6.092	0.979	0.841	

a) from reference [16]; b) present results calculated at B3LYP/6-311+G^{*} level

III(ν'_5)的 Lorentzian 线宽($\sim 1.4 \text{ cm}^{-1}$). 由测不准原理可知, 相应的能级寿命可由谱线线宽计算得到: $\tau = (4\pi \cdot c \cdot \sigma_L)^{-1}$. 这样, 乙烯自由基 $\tilde{A}^2A''(\nu'_{5,6}=1)$ 振动态的预解离寿命约为 2.0 ps, 而 $\tilde{A}^2A''(\nu'_8=1)$ 振动态的预解离寿命为 4.4 ps, 这与 $\tilde{A}^2A''(\nu'=0)$ 振动态的预解离 $\sim 3 \text{ ps}$ ^[14,16]基本符合. 由于扭转振动 ν'_8 模式是分子在面外振动变形, $\nu'_5(\text{CH}_2 \text{ rock} + \text{面内弯曲振动})$ 和 $\nu'_6(\text{C—C 伸缩振动})$ 模式均发生在对称面内, 而后两者的解离较扭转振动快, 因此 \tilde{A}^2A'' 电子态的解离应该主要是面内解离过程. 这与 Morokuma 等^[12]最近的动力学计算结果完全一致. C—C 伸缩振动和面内弯曲振动激发有利于 \tilde{A}^2A'' 电子态与基态间的内态转换, 促进解离的发生.

由于不是直接测量乙烯基的吸收光谱, 而是检测其光解碎片. 因此, 谱峰强度来源于两个过程的贡献: 1) 乙烯基 $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ 的吸收过程; 2) \tilde{A}^2A'' 各振转能级的预解离过程. 前者决定于两电子态间跃迁的 Frank-Condon 因子, 而后者则决定于 \tilde{A}^2A'' 与基态高振转能级的耦合程度, 以及这些基态高振转能级的解离速率. 通常在转动激发不严重的情形下, 各转动能级的预解离速率近似相等, 对最终光谱的贡献也基本相同, 如乙烯基的 $\tilde{A}^2A''(\nu'=0)$ 的解离研究中, 预解离寿命不依赖于 J 转动量子数^[16]. 但是, 21210 cm^{-1} 附近谱峰强度表现出异常的增强(图 2 中 c 峰附近), 而且也没有明显的其他转动能级存在. 而前人在研究 $\text{CD}_2\text{CH} \tilde{A}^2A''(\nu'_{6,8}=1)$ 的光解离^[14]中, 两谱带由于同位素效应可以完全区分开来, 但是未观测到类似的异常. 这可能意味着 $\cdot\text{C}_2\text{H}_3$ 在 21210 cm^{-1} 附近 $\nu'_{6,8}=1$ 的转动能级由于偶然简并, 相互作用改变了跃迁强度.

4 结 论

通过 193 nm 光解 MVK 分子产生乙烯基自由基 $\cdot\text{C}_2\text{H}_3$, 经射流冷却后, 利用 Kr 池三倍频产生氢原子 Lyman- α VUV 激光(1+1')REMPI 电离 $\cdot\text{C}_2\text{H}_3$ 光解离生成的氢原子碎片, 记录了 $21180 \sim 21320 \text{ cm}^{-1}$ 范围内乙烯基 $\tilde{A}^2A''(\nu'_{5,6,8}=1) \leftarrow \tilde{X}^2A'(\nu''=0)$ 跃迁的振转光谱. 结合量子化学计算和光谱拟合, 确定了各振动谱带位置, 识别了其中主要的转动跃迁. 并由光谱拟合得到各振动能级的预解离寿命, 讨论了其与振动模式及激发转动量子数的依赖关系, 证实了 C—C

伸缩振动和面内弯曲振动激发有利于 \tilde{A}^2A'' 电子态与基态间的内态转换, 促进解离的发生.

References

- 1 Shimamura, O. Topics in stereochemistry. New York: Wiley, 1969
- 2 Baulch, D. L.; Cobos, C. J.; Cox, R. A. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **21**: 411
- 3 Mallard, W. G.; Westley, F.; Herron, J. T.; Hampson, R. F.; Frizzell, D. H. NIST chemical kinetics data base. Version 6.0. Gaithersburg, MD: National Institute of Science and Technology, 1994
- 4 Hunziker, H. E.; Knepe, H.; Mclean, A. D.; Siegbahn, P.; Wendt, H. R. *Can. J. Chem.*, **1983**, **61**: 993
- 5 Pibel, C. D.; McIlroy, A.; Taatjes, C. A.; Alfred, S.; Patrick, K.; Halpern, J. B. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **110**: 1841
- 6 Fahr, A.; Hassanzadeh, P.; Atkinson, D. B. *Chem. Phys.*, **1998**, **236**: 43
- 7 Fahr, A.; Laufer, A. H. *J. Phys. Chem.*, **1988**, **92**: 7229
- 8 Sevin, A.; Yu, H. T.; Evleth, E. M. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **1983**, **104**: 163
- 9 Paddon-Row, M. N.; Pople, J. A. *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**: 2768
- 10 Wang, J. H.; Chang, H. C.; Chen, Y. T. *Chem. Phys.*, **1996**, **206**: 43
- 11 Mebel, A. M.; Chen, Y. T.; Lin, S. H. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, **275**: 19
- 12 Zhang, P.; Irlle, S.; Morokuma, K.; Tschumper, G. *J. Chem. Phys.*, **2003**, **119**: 6524
- 13 Xu, K. S.; Zhang, J. S. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **111**: 3783
- 14 Pushkarsky, M. B.; Mann, A. M.; Yeston, J. S.; Moore, C. B. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **115**: 10738
- 15 Mann, A. M.; Chen, X.; Lozovsky, V. A.; Moore, C. B. *J. Chem. Phys.*, **2003**, **118**: 4452
- 16 Zhou, X. G.; Liu, S. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2006**, **22**(1): 6 [周晓国, 刘世林. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2006**, **22**(1): 6]
- 17 Zhang, L. M.; Chen, J.; Xu, H. F.; Dai, J. H.; Liu, S. L.; Ma, X. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **114**: 10768
- 18 Xu, H. F.; Li, Q. F.; Zhou, X. G.; Dai, J. H.; Liu, S. L.; Ma, X. X. *Acta Phys. Sin.*, **2004**, **53**(6): 1759 [徐海峰, 李奇峰, 周晓国, 戴静华, 刘世林, 马兴孝. 物理学报(*Wuli Xuebao*), **2004**, **53**(6): 1759]
- 19 Wang, S. C. *Phys. Rev.*, **1929**, **34**: 243
- 20 Nielsen, H. H. *Phys. Rev.*, **1931**, **38**: 1432
- 21 Cross, P. C.; Hainer, R. M.; King, G. W. *J. Chem. Phys.*, **1944**, **12**: 210
- 22 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B. *et al.* Gaussian 2003 program. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003
- 23 Stakhursky, V. L.; Miller, T. A. Specview 3.8 program. 56th Molecular Spectroscopy Symposium, 2001