

[Article]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

乙烯自由基 $\tilde{A}^2A''(v'=0) \leftarrow \tilde{X}^2A'(v''=0)$ 带的转动分析

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, 用另一束激光光解 $\cdot C_2H_3$, 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 20020~20070 cm^{-1} 范围内乙烯基激发的转动分辨光谱。该谱对应于 $\tilde{A}^2A''(v'=0) \leftarrow \tilde{X}^2A'(v''=0)$ 跃迁的转动结构。结合量子化学理论计算、光谱拟合以及前人的研究结果, 对该段光谱进行了完整的转动识别, 确定了 40 条转动谱线的位置。由光谱拟合还得到 $\tilde{A}^2A''(v'=0)$ 能级的预解离寿命为 3.3 ps, 且不依赖于转动量子数。

关键词: 乙烯基, 共振增强多光子电离, 转动光谱, 预解离

中图分类号: O643

Rotational Analysis of the $\tilde{A}^2A''(v'=0) \leftarrow \tilde{X}^2A'(v''=0)$ Band of the Vinyl Radical

ZHOU, Xiao-Guo* LIU, Shi-Lin

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

Abstract The vinyl radical was generated by photolysing methyl vinyl ketone with 193 nm laser, then was excited and photodissociated by another laser in the 20020~20070 cm^{-1} range. The dissociated H atom fragments were ionized and detected by (1+1') resonance-enhanced multiphoton ionization(REMPI) process. The rotationally resolved action spectra of the $\tilde{A}^2A''(v'=0) \leftarrow \tilde{X}^2A'(v''=0)$ band of the vinyl radical were recorded by monitoring the H^+ ion intensity with dissociation laser wavelength. The corresponding assignments were obtained with the aid of *ab initio* calculations and spectroscopic simulations, and 40 rotational lines were definitely assigned. Additionally, the predissociative lifetime of the $\cdot C_2H_3$ $\tilde{A}^2A''(v'=0)$ state was 3.3 ps and independent of the rotational levels, which was derived from the linewidth.

Keywords: Vinyl radical, Resonance-enhanced multiphoton ionization, Rotational spectroscopy, Predissociation

乙烯自由基($\cdot C_2H_3$)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不饱和碳氢化合物燃烧过程中的重要中间物^[1-3]。它的物理化学性质也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的关注。由于很难得到稳定和高浓度的自由基源, 过去的光谱和理论研究主要集中在乙烯基的基态性质, 电子激发态的研究相对较少^[4-11]。

从热力学角度看, 乙烯基主要有两个解离通道
 $\cdot C_2H_3 \rightarrow HCCH + H, \quad \Delta H = 140.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\cdot C_2H_3 \rightarrow CCH_2 + H, \quad \Delta H = 340.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Sevin 等^[8]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 和 Pople^[9]则在较高的量子化学水平上得到了完整的 $\cdot C_2H_3$ 自由基的低电子

态势能面结构. $\cdot C_2H_3$ 基态的绝热解离产物分别是 HCCH 和 $\cdot CCH_2$ 基电子态和基态氢原子碎片; $\cdot C_2H_3$ 激发态 \tilde{A}^2A'' 的解离产物则是 HCCH 和 $\cdot CCH_2$ 碎片的电子激发态; 而且 $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ 的激发相应于将乙烯自由基中原来的 C=C 双键上的 π 电子激发至 α 碳原子的非成键轨道. 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, 可通过内态转换(internal conversion)回到基电子态, 并进一步沿基态势能面解离.

相对于理论研究而言, 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^[14]首次在实验上得到 $\cdot C_2H_3$ 自由基的 $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ 吸收光谱(360~500 nm), 观测到若干振动谱峰. 其后, Pibel 等^[15]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'' 态的预解离存在. Xu 和 Zhang^[13]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 $\cdot C_2H_3$ 自由基在 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 $\cdot C_2H_3$ 自由基, 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较过去的实验有了很大的提高, 在此基础上完成了 $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ 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'' 态不同振动模式激发后的解离动力学^[15], 实验也同时证实了 $\cdot C_2H_3$ 自由基 \tilde{A}^2A'' 电子态解离时内态转换机理的存在.

迄今为止, 乙烯基自由基 \tilde{A}^2A'' 态的光谱仍停留在振动分辨的基础上, 没有确定的转动分析. 为了充分研究乙烯基自由基态 \tilde{A}^2A'' 的预解离动力学, 细致地了解它的转动光谱结构是非常必要的. 我们期望能够得到正确标识的乙烯基 $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ 跃迁的转动分辨光谱, 从而对 $\cdot C_2H_3$ 自由基 \tilde{A}^2A'' 态的预解离机理进行较为深入的了解.

1 实验装置

实验装置主要包括脉冲分子束系统, 脉冲激光系统, 飞行时间(TOF)质谱仪组成, 具体细节详见文献[16-17].

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, 直至位于飞行时间(TOF)管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. 而用 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, 并通过态预解离生成氢原子碎片. 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 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 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)REMPIB 的 $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$ 电子跃迁标准谱线校正激光波长.

2 结果与分析

典型的氢原子碎片的 REMPI 激发光谱如图 1

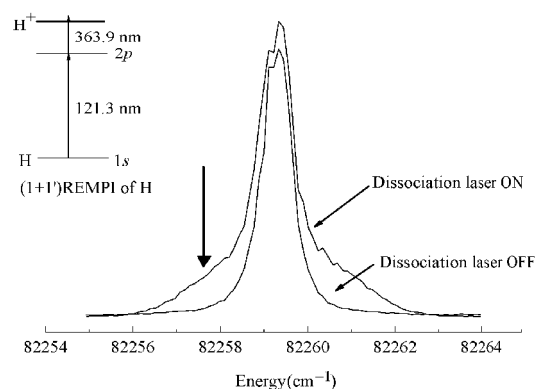


图 1 乙烯自由基解离生成的氢原子碎片的(1+1')REMPI 光谱

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

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, 可以选择恰当的激发波长(如图 1 中的粗箭头所示)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 $19500 \sim 20100 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 我们测量的乙烯基振动分辨激发光谱与 Pushkarsky 等^[14]采用相似的实验方法得到的结果相同. 由此, 我们可以知道, 这里所讨论的光谱对应于乙烯自由基 A^2A'' 态的带源跃迁结构, 即 $\tilde{A}^2A''(v'=0) \leftarrow \tilde{X}^2A'(v''=0)$ 跃迁的转动光谱^[14].

由于预解离加宽, 谱线分辨相对较差, 仅能得到 $\tilde{A}^2A''(v'=0) \leftarrow \tilde{X}^2A'(v''=0)$ 跃迁的转动轮廓和近转动分辨光谱, 如图 2 所示. 为实现转动谱线的准确标识, 需结合理论计算和光谱拟合结果. 这是因为通常对于确定的光谱, 程序拟合不能给出唯一的结论, 而需要对研究体系有一定的预先了解和假定. 为此, 我们利用密度泛函理论(DFT)B3LYP/6-311+G*计算了

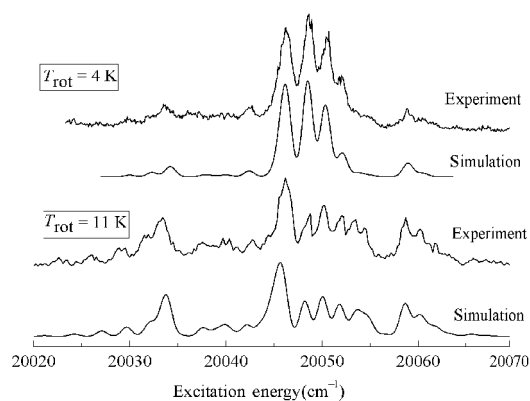


图 2 不同射流冷却条件下, 乙烯基 $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ 跃迁转动结构的实验和拟合光谱

Fig.2 The experimental and simulated rotationally resolved action spectra of the $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ electronic transition of vinyl radical at different temperatures

表 1 实验和理论计算得到的乙烯基 \tilde{A} 和 \tilde{X} 电子态的分子转动常数

Table 1 Experimental and calculated molecular rotational constants of vinyl radical

		Molecular rotational parameters(cm^{-1})			Energy(eV)
		A_0	B_0	C_0	
X^2A'	Exp.	7.913	1.083	0.949	0.00
	Cal. ^a	7.950	1.082	0.948	0.00
A^2A''	Exp.	6.173	0.983	0.840	2.48
	Cal. ^a	6.177	0.980	0.843	2.36
	Ref. [11]	6.234	0.987	0.852	2.38

^a present calculation at B3LYP/6-311+G* level

乙烯自由基的基态 \tilde{X} 和第一电子激发态 \tilde{A} 的性质, 相应的转动常数和对称性如表 1 所示. 所有量子化学计算都是用 Gaussian 2003 程序包^[18]完成.

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, 具体形式见参考文献[20]. 实际上, 乙烯基两个电子态的转动常数 B 和 C 都很接近, 均在 1.0 cm^{-1} 左右. 采用扁长对称陀螺分子 ($I_B=I_C$) 近似处理, 转动光谱项简化为

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

另外, 由理论计算知道, 乙烯基 \tilde{X} 和 \tilde{A} 态的对称性分别为 ${}^2A'$ 和 ${}^2A''$, 且 ${}^2A'' \leftarrow {}^2A'$ 跃迁偶极矩沿 C 轴方向, 对应于 C 型光谱跃迁, 光谱为垂直跃迁谱带. 因此, 乙烯自由基的 $\tilde{A}^2A''(v'=0) \leftarrow \tilde{X}^2A'(v''=0)$ 转动跃迁应满足选择定则^[21]:

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

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参数, 实现转动光谱的最优拟合. 为考虑预解离的影响, 我们采用了较为复杂的 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 σ_G 采用激光的线宽固定不变, 而 Lorentzian 线型参数 σ_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.

为进一步验证拟合结果的可靠性, 我们在实验

表 2 乙烯基 $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ 跃迁转动光谱的标识Table 2 Assignment of the rotationally resolved $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ spectra of vinyl radical

Transition energy (cm ⁻¹)	Assignment (<i>J</i> , <i>K</i> _a ', <i>K</i> _c ') ← (<i>J</i> , <i>K</i> _a '', <i>K</i> _c '')	Transition energy (cm ⁻¹)	Assignment (<i>J</i> , <i>K</i> _a ', <i>K</i> _c ') ← (<i>J</i> , <i>K</i> _a '', <i>K</i> _c '')
20024.42	(3,0,3)–(4,1,3), ^r P ₁ (4)	20046.18	(1,1,1)–(1,0,1), ^r Q ₀ (1)
20027.27	(2,0,2)–(3,1,2), ^r P ₁ (3)	20048.39	(1,1,0)–(0,0,0), ^r R ₀ (0)
20029.86	(1,0,1)–(2,1,1), ^r P ₁ (2)	20050.24	(2,1,1)–(1,0,1), ^r R ₀ (1)
20032.20	(0,0,0)–(1,1,0), ^r P ₁ (1)	20052.00	(3,1,2)–(2,0,2), ^r R ₀ (2)
20032.50	(5,0,5)–(5,1,5), ^r Q ₀ (5)	20052.84	(4,2,3)–(4,1,3)
20033.13	(4,0,4)–(4,1,4), ^r Q ₀ (4)	20053.66	(4,1,3)–(3,0,3), ^r R ₀ (3)
20033.62	(3,0,3)–(3,1,3), ^r Q ₀ (3)	20053.82	(3,2,2)–(3,1,2)
20033.97	(2,0,2)–(2,1,2), ^r Q ₀ (2)	20054.24	(4,2,2)–(4,1,4)
20034.19	(1,0,1)–(1,1,1), ^r Q ₀ (1)	20054.55	(2,2,1)–(2,1,1)
20035.43	(4,1,3)–(5,0,5)	20054.64	(3,2,1)–(3,1,3)
20037.76	(3,1,2)–(4,0,4)	20054.96	(2,2,0)–(2,1,2)
20037.80	(2,0,2)–(1,1,0)	20055.24	(5,1,4)–(4,0,4), ^r R ₀ (4)
20039.11	(3,0,3)–(2,1,1)	20058.75	(2,2,1)–(1,1,1)
20040.09	(2,1,1)–(3,0,3)	20058.88	(2,2,0)–(1,1,0), ^r R ₁ (1)
20040.19	(4,0,4)–(3,1,2)	20060.14	(3,2,1)–(2,1,1), ^r R ₁ (2)
20042.29	(1,1,0)–(2,0,2)	20060.52	(3,2,2)–(2,1,2)
20042.51	(5,1,5)–(5,0,5), ^r Q ₀ (5)	20061.30	(4,2,2)–(3,1,2), ^r R ₁ (3)
20043.81	(4,1,4)–(4,0,4), ^r Q ₀ (4)	20062.03	(4,2,3)–(3,1,3)
20044.86	(3,1,3)–(3,0,3), ^r Q ₀ (3)	20062.25	(5,2,3)–(4,1,3), ^r R ₁ (4)
20045.65	(2,1,2)–(2,0,2), ^r Q ₀ (2)	20063.44	(5,2,4)–(4,1,4)

上尝试改变乙烯自由基射流冷却后的系统温度. 通过改变样品前滞压力和脉冲喷嘴到 skimmer 的距离, 我们成功地得到了不同转动温度的转动光谱. 图 2 分别显示了两个转动温度下的光谱结构. 固定光谱拟合过程中的其它参数不变(如 σ_L 和分子转动常数等), 仅改变转动温度 T_{rot} , 我们可以得到满意的图 2 光谱拟合结果: T_{rot} 分别是 4 K 和 11 K, 这也说明了所采用拟合程序的可靠性. 实验最终拟合得到的分子参数, 即分子转动常数列于表 1 中, 与 DFT 计算值相比误差小于 1%. 我们知道, 相对于乙烯自由基基电子态, \tilde{A}^2A'' 态中 C=C 双键上的 π 电子被激发至 α 碳原子的非成键轨道. 这样, 在 B3LYP/6-311+G* 水平上, $\cdot C_2H_3$ 基 \tilde{A}^2A'' 态的 C—C 键长由基电子态的 0.1306 nm 增加至 0.1443 nm, 其它键长基本不变, 而键角 $\angle C_\beta C_\alpha H_\alpha$ 从 138.15° 减小至 106.56°. 因此, 分子转动惯量 I_A 剧烈增加, 导致转动常数 A 减小, 这与当前的实验结论是完全一致的.

对 20020 ~ 20070 cm⁻¹ 范围内的乙烯基 $\tilde{A}^2A''(v'=0) \leftarrow \tilde{X}^2A'(v''=0)$ 谱带的转动结构进行了完整的识别. 各转动能级位置及相应的光谱标识列于表 2, 其中主要的谱线的光谱项表示也一并给出. 按照常规的

0) $\leftarrow \tilde{X}^2A'(v''=0)$ 谱带的转动结构进行了完整的识别. 各转动能级位置及相应的光谱标识列于表 2, 其中主要的谱线的光谱项表示也一并给出. 按照常规的

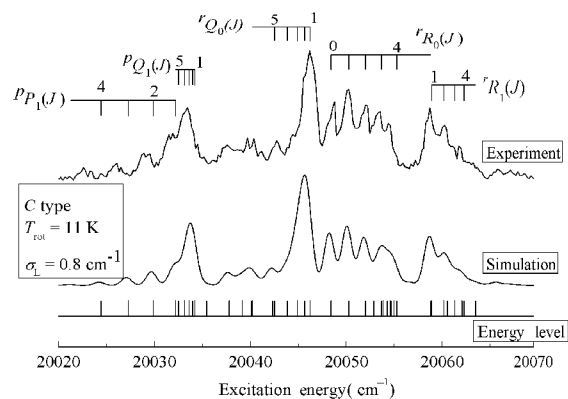
图 3 乙烯基 $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ 跃迁的光谱标识

Fig.3 Assignment of the experimental and simulated rotationally resolved spectra of vinyl radical

The sticks refer to the corresponding rotational level in Table 2 from simulation.

标识方法, 典型的光谱项 $^3Q_1(3)$ 用以表示从 $J''=3, K_a''=1$ 基态转动能级向上跃迁, 且 $\Delta J=0, \Delta K_a=-1, \Delta K_c=0$. 图3中也同时用短竖线表示出主要的转动跃迁.

通过光谱拟合得到的 Lorentzian 线宽 σ_L 为 0.8 cm^{-1} , 与 Pibel 推出的线宽 1.2 cm^{-1} 基本一致^[5]. 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: $\tau=1/(4\pi \cdot c \cdot \sigma_L)$. 这样, 乙烯自由基 $\tilde{A}^2A''(v'=0)$ 态的寿命约为 3.3 ps , 这与前人的实验推测结果 2.3 ps ^[14]也是一致的.

对比实验结果中 $R_0(J)(J=0\sim 4)$ 各转动线轮廓, 没有发现明显的谱线宽度的变化. 这表明, 乙烯自由基 $\tilde{A}^2A''(v'=0)$ 态的预解离对转动能级($J \leq 4$)的依赖不严重.

3 结论

通过 193 nm 激光光解 MVK 分子产生乙炔基 $\cdot\text{C}_2\text{H}_3$, 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 $20020\sim 20070 \text{ cm}^{-1}$ 范围内乙炔基 $\tilde{A}^2A''(v'=0) \leftarrow \tilde{X}^2A'(v''=0)$ 跃迁的转动分辨光谱. 结合量子化学理论计算和光谱拟合, 对该段光谱进行了完整的光谱标识, 得到相应的光谱常数. 此外, 我们由光谱拟合还得到 $\cdot\text{C}_2\text{H}_3 \tilde{A}^2A''(v'=0)$ 能级的预解离寿命为 3.3 ps , 而且不依赖于转动量子数.

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 Zhang, L. M.; Chen, J.; Xu, H. F.; Dai, J. H.; Liu, S. L.; Ma, X. X. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **114**:10768
- 17 Xu, H. F.; Li, Q. F.; Zhou, X. G.; Dai, J. H.; Liu, S. L.; Ma, X. X. *Acta. Phys. Sin.*, **2004**, **53**: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**:1759]
- 18 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* GAUSSIAN 2003 program. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003
- 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