

• 研究论文 •

## CH<sub>3</sub>O 与 ClO 双自由基反应机理的量子化学研究

赵 岷<sup>a,b</sup> 刘朋军<sup>a</sup> 常鹰飞<sup>a</sup> 孙 昊<sup>a</sup> 苏忠民<sup>a</sup> 王荣顺<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> 东北师范大学化学学院 功能材料化学研究所 长春 130024)

(<sup>b</sup> 渤海大学化学化工学院 锦州 121000)

**摘要** 在 QCISD(T)/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(3df,3pd)水平上, 对 CH<sub>3</sub>O 与 ClO 双自由基反应进行了理论研究. 结果表明, 该反应共有三个反应通道, 产物分别为 HOCl+CH<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+HCl 和 CH<sub>3</sub>Cl+O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ). 不论从动力学角度, 还是从热力学角度看, 形成产物 HOCl+CH<sub>2</sub>O 的通道均是最有利的, 因此为主要反应通道, 这与实验观察到的结果是一致的.

**关键词** CH<sub>3</sub>O; ClO; 反应机理; 过渡态

## Quantum Chemical Investigation of the Reaction Mechanism of CH<sub>3</sub>O with ClO

ZHAO, Min<sup>a,b</sup> LIU, Peng-Jun<sup>a</sup> CHANG, Ying-Fei<sup>a</sup> SUN, Hao<sup>a</sup>

SU, Zhong-Min<sup>a</sup> WANG, Rong-Shun<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> Institute of Functional Material Chemistry, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

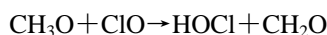
(<sup>b</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121000)

**Abstract** The mechanism for the double radicals reaction of CH<sub>3</sub>O with ClO has been investigated theoretically at QCISD(T)/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(3df,3pd) level. The results show that the reaction has three channels, yielding the products of HOCl+CH<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+HCl and CH<sub>3</sub>Cl+O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ), respectively. The route to produce HOCl+CH<sub>2</sub>O was most favorable no matter whether it was considered from the viewpoint of kinetics or thermodynamics. Thus, the channel producing HOCl+CH<sub>2</sub>O is the main one in agreement with experiment.

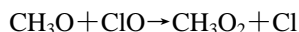
**Keywords** CH<sub>3</sub>O; ClO; reaction mechanism; transition state

甲氧基(CH<sub>3</sub>O)及氧化氯(ClO)自由基是重要的大气物种, 它们直接参与了同温层 O<sub>3</sub> 损耗的催化循环<sup>[1,2]</sup>, 同时 CH<sub>3</sub>O 自由基又是燃烧化学中的重要中间体<sup>[3]</sup>. 因此, 有关这两个物种之间的反应一直是实验研究的主题<sup>[4~8]</sup>, 而理论方面的研究较少.

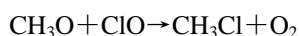
实验上已经对 CH<sub>3</sub>O 与 ClO 自由基反应的动力学进行了广泛的研究. 结果表明, 在 298 K 及常压条件下, 这个反应具有较大的速率常数<sup>[4~6]</sup>. 1995 年, Biggs 等<sup>[4]</sup>给出了二者相互作用的产物通道及相关的反应焓变:



$$\Delta H_r^{298} = -303 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (1)$$



$$\Delta H_r^{298} = +19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (2)$$



$$\Delta H_r^{298} = -201 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3)$$

\* E-mail: wangrs@nenu.edu.cn

Received June 23, 2004; revised December 10, 2004; accepted January 28, 2005.

教育部“跨世纪优秀人才培养计划”(教技函[2001]3)资助项目.

Helleis 等<sup>[7]</sup>指出, 反应(2)是吸热的通道, 因此是不重要的反应过程. 另一方面, 由于在反应产物中确定了 HOCl 的存在, 说明 H 原子的提取通道, 即得到 HOCl+CH<sub>2</sub>O 产物的过程应为主要的反应通道.

为了深入了解 CH<sub>3</sub>O 与 ClO 双自由基反应的特性, 有必要从理论上对其进行详细的研究. 本文采用密度泛函 B3LYP/6-311+G(3df,3pd)和高级电子相关的组态相互作用 QCISD(T)/6-311+G(d,p)方法, 从理论上研究了 CH<sub>3</sub>O 与 ClO 反应的微观机理, 确定了反应的各个通道及其主要产物.

## 1 计算方法

利用 Gaussian 98W 程序, 在密度泛函 B3LYP/6-311+G(3df,3pd)水平上, 对 CH<sub>3</sub>O 与 ClO 反应中各驻点的几

何构型进行优化, 并通过振动频率分析加以确认. 再利用内禀反应坐标(IRC)方法, 正确关联过渡态及相应的反应物和产物. 为获得更可靠的相对能量值, 在 B3LYP 优化的几何构型基础上进一步用 QCISD(T)/6-311+G(d,p)组态相互作用法进行单点能计算.

## 2 结果和讨论

在 B3LYP/6-311+G(3df,3pd)水平上, 对 CH<sub>3</sub>O 与 ClO 反应的反应物、产物、中间体 IM 和过渡态 TS 进行了优化, 所得的几何构型及结构参数如图 1 所示, 其谐振频率列于表 1. 表 2 给出了各物种的 B3LYP 和 QCISD(T)能量, 计算的相对能量均以反应物 CH<sub>3</sub>O+ClO 作为能量零点. 图 2 是根据 QCISD(T)相对能量, 给出的各驻点沿反应路径的能量变化情况.

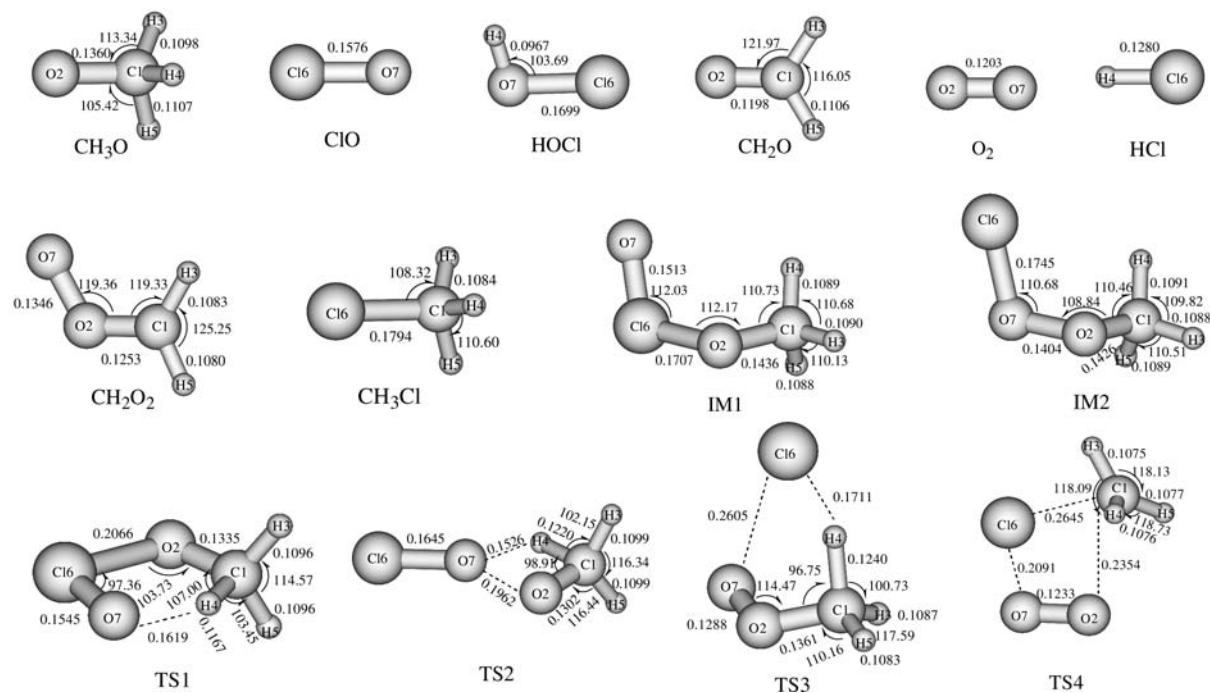


图 1 B3LYP/6-311+G(3df,3pd)水平上各物种的优化构型[键长: nm, 键角: (°)]

Figure 1 Optimized geometries of various species calculated at the B3LYP/6-311+G(3df,3pd) level (bond lengths are given in nm and bone angles in degree)

表 1 B3LYP/6-311+G(3df,3pd)水平上各物种的谐振频率

Table 1 Vibrational frequencies of all species calculated at the B3LYP/6-311+G(3df,3pd) level

Species	Frequency/cm <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> O	3008, 2964, 2887 (2840), 1512 (1487), 1364 (1362), 1352, 1108 (1047), 959, 700 (653)
ClO	861 (853)
IM1	3129, 3113, 3032, 1502, 1475, 1454, 1180, 1172, 975, 967, 576, 408, 300, 163, 118
IM2	3133, 3109, 3029, 1500, 1468, 1449, 1205, 1171, 990, 848, 601, 481, 352, 203, 139
TS1	3041, 2963, 2192, 1501, 1390, 1359, 1214, 1139, 1003, 900, 544, 435, 393, 175, 458i
TS2	3022, 2935, 1878, 1512, 1279, 1236, 1223, 1028, 742, 603, 457, 407, 333, 146, 742i

续表

Species	Frequency/ $\text{cm}^{-1}$
TS3	3212, 3089, 1624, 1472, 1309, 1265, 1212, 1126, 1073, 675, 565, 516, 350, 217, 764i
TS4	3325, 3320, 3141, 1445, 1420, 1328, 1051, 664, 646, 456, 281, 253, 226, 110, 453i
HOCl	3776 (3794), 1259 (1267), 741 (725)
$\text{CH}_2\text{O}$	2948, 2889, 1822, 1531, 1265, 1199
$\text{CH}_2\text{O}_2$	3275, 3121, 1546, 1405, 1248, 951, 927, 676, 532
HCl	2947 (2991)
$\text{CH}_3\text{Cl}$	3169, 3169, 3073, 1484, 1484, 1385, 1031, 1031, 716
$\text{O}_2(^1\Delta)$	1633 (1509)

**表 2** 在 B3LYP/6-311+G(3df,3pd)和 QCISD(T)/6-311+G(d,p)水平上体系各物种的零点校正能( $E_{\text{ZPC}}$ ), 总能量( $E_{\text{T}}$ )和相对能( $E_{\text{R}}$ )  
**Table 2** Zero-point correction energies ( $E_{\text{ZPC}}$ ), total energies ( $E_{\text{T}}$ ) and relative energies ( $E_{\text{R}}$ ) of all species calculated at the B3LYP/6-311+G(3df,3pd) and single-point QCISD(T)/6-311+G(d,p)

Species	B3LYP			QCISD(T)	
	$E_{\text{ZPC}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{T}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{R}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{T}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{R}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{O}+\text{ClO}$	0.0381	-650.4269	0.0	-649.4203	0.0
IM1	0.0446	-650.4445	-46.21	-649.4296	-24.42
IM2	0.0448	-650.4600	-86.90	-649.4704	-131.54
TS1	0.0416	-650.4348	-20.74	-649.4287	-22.05
TS2	0.0383	-650.4060	54.87	-649.4108	24.94
TS3	0.0403	-650.4113	40.96	-649.4208	-1.31
TS4	0.0402	-650.3502	201.38	-649.3329	229.47
$\text{HOCl}+\text{CH}_2\text{O}$	0.0397	-650.5322	-276.47	-649.5399	-314.01
$\text{CH}_2\text{O}_2+\text{HCl}$	0.0379	-650.4584	-82.70	-649.4662	-120.51
$\text{CH}_3\text{Cl}+\text{O}_2(^1\Delta)$	0.0414	-650.4365	-25.20	-649.4632	-112.63

## 2.1 稳定点的性质

由图 1 和 2 可知, 对于  $\text{CH}_3\text{O}-\text{ClO}$  反应体系, 其势能面上存在着两个能量最小点——中间体  $\text{CH}_3\text{OCIO}$  (IM1) 和  $\text{CH}_3\text{OOCi}$  (IM2). IM1 和 IM2 的结构比较相似, 不同的是前者是由  $\text{CH}_3\text{O}$  中的 O 端与  $\text{ClO}$  的 Cl 端以  $\text{O}(2)-\text{Cl}(6)$  键结合而成, 而后者是由  $\text{CH}_3\text{O}$  中的 O 端与  $\text{ClO}$  的 O 端以过氧键  $\text{O}(2)-\text{O}(7)$  键形式连接. 对于 IM1 结构, 在 B3LYP/6-311+G(3df,3pd)水平上得到的  $\text{C}(1)-\text{O}(2)$ ,  $\text{O}(2)-\text{Cl}(6)$  及  $\text{Cl}(6)-\text{O}(7)$  三个键的平衡距离分别为 0.144, 0.171 和 0.151 nm, 这与周晓国等<sup>[9]</sup>在 UMP2/6-31G(d,p)水平上研究  $\text{CH}_3+\text{OCiO}$  反应体系时得到的中间体  $\text{CH}_3\text{OCiO}$  的相应结果 0.143, 0.176 和 0.152 nm 比较一致.

从能量上看, 基于 B3LYP 和 QCISD(T)两个计算水平得到 IM1 和 IM2 的相对能量相差较大, 其中在 QCISD(T)/6-311+G(d,p)水平上得的相对能量值分别为 -24.42 和 -131.54  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{IM1}}-\Delta E_{\text{IM2}}=107.12$

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 该结果说明从热力学的角度看, IM2 比 IM1 具有更高的稳定性.

为了确认反应路径上的中间体和过渡态, 我们对沿反应路径上的所有驻点均进行了振动频率分析, 结果表明各中间体和过渡态都有 15 种振动频率, 其中两个中间体的振动频率均为正值, 而四个过渡态的每一个所有振动模式中只有一个振动模式对应的频率为虚频, 其值分别为  $458\text{i cm}^{-1}$  (TS1),  $742\text{i cm}^{-1}$  (TS2),  $764\text{i cm}^{-1}$  (TS3),  $453\text{i cm}^{-1}$  (TS4). 有关  $\text{CH}_3\text{O}$  与  $\text{ClO}$  反应中各驻点振动频率的详细数据可见表 1, 其中括号内的值为文献<sup>[10~14]</sup>报道的实验值. 由表中的数据可以看到, 理论计算值与实验值比较接近, 表明所选的计算方法对该体系可以得到可靠的结果. 同时还进行了内禀反应坐标(IRC)计算, 以便确认反应物、中间体、过渡态和产物的相关性.

## 2.2 反应机理分析

根据图 2 体系沿反应路径的能量变化示意图, 可以讨论  $\text{CH}_3\text{O}$  与  $\text{ClO}$  双自由基反应的微观机理. 计算结果

表明, 标题反应共有三个反应通道, 分别得到产物  $\text{HOCl} + \text{CH}_2\text{O}$  (1),  $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$  (2) 和  $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{O}_2(^1\Delta)$  (3), 其中(1)为主要产物, 该通道涉及的是 H-提取机理. 下面我们将对上述反应通道分别加以讨论.

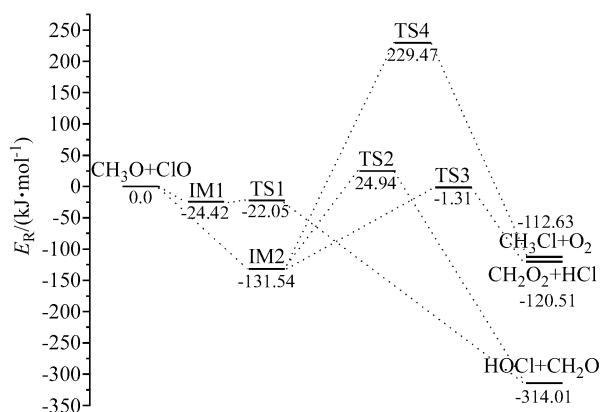


图 2  $\text{CH}_3\text{O} + \text{ClO}$  体系沿反应路径的能量变化

Figure 2 Energy change of the reaction route of  $\text{CH}_3\text{O} + \text{ClO}$

通道(1), 得到产物  $\text{HOCl} + \text{CH}_2\text{O}$ . 该通道包含两条路径. 路径 1, 当  $\text{CH}_3\text{O}$  自由基与  $\text{ClO}$  自由基接近时, 前者的 O 原子与后者的 Cl 原子通过 p 电子迅速键合, 生成二面角  $\angle \text{C}(1)\text{O}(2)\text{Cl}(6)\text{O}(7)$  为  $-70.76^\circ$  的非平面链式中间体 IM1, 此过程无能垒, 并且释放能量  $24.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 然后 IM1 越过一个非常小的能垒  $2.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 达到过渡态 TS1 (其能量低于反应物  $22.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). 在 TS1 中, C(1), O(2), Cl(6), O(7) 和 H(4) 五个原子构成一个略微扭曲的五元环 (其中二面角  $\angle \text{C}(1)\text{O}(2)\text{Cl}(6)\text{O}(7)$  和  $\angle \text{O}(2)\text{Cl}(6)\text{O}(7)\text{H}(4)$  分别为  $-0.03^\circ$  和  $0.036^\circ$ ). 由于五元环的环内张力较小, 容易形成, 从而使 IM1 向 TS1 转化过程的势垒非常低. 根据图 1, 将 IM1 和 TS1 的构型进行比较可以看出, O(2)—Cl(6) 键和 C(1)—H(4) 键分别增加了  $0.0359$  和  $0.0078 \text{ nm}$ , 并且 H(4) 原子进一步靠近 O(7) 原子, 间距为  $0.1619 \text{ nm}$ . 因此, 经过 TS1 后 H(4) 由 C(1) 迁移到 O(7) 上, 同时伴随着 O(2)—Cl(6) 键的断裂得到产物  $\text{HOCl} + \text{CH}_2\text{O}$ . 路径 2,  $\text{CH}_3\text{O}$  自由基与  $\text{ClO}$  自由基以 O(2)—O(7) 键相连, 形成二面角  $\angle \text{C}(1)\text{O}(2)\text{O}(7)\text{Cl}(6)$  为  $-86.47^\circ$  的第二个非平面式链式中间体 IM2, 这也是一个无能垒的过程, 并且释放能量  $131.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 然后, IM2 越过能垒  $156.48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\Delta E = E_{\text{TS2}} - E_{\text{IM2}}$ ) 到达过渡态 TS2. 在 TS2 中, C(1), H(4), O(7) 和 O(2) 形成了四元环结构, 其中 C(1)—H(4) 键的键长为  $1.220 \text{ nm}$ , 比正常的 C—H 键键长  $0.1089 \text{ nm}$  增大了  $0.0131 \text{ nm}$ . 经过 TS(2) 后, C(1) 与 H(4) 间的距离进一步加大, 最后 H(4) 由 C(1) 迁移到 O(7) 上, 即通过 H-提取机理得到了产物  $\text{HOCl} + \text{CH}_2\text{O}$ . 由于 TS2 的能量仅比反应物高出  $24.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 说明该过程也较容易进行. 但是, 与路径 1 相

比, 前者的能垒更低 ( $\Delta E_2 - \Delta E_1 = 154.48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 故路径 1 是产物  $\text{HOCl} + \text{CH}_2\text{O}$  通道的最佳反应途径.

通道(2)的产物是  $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ . 与通道(1)路径 2 的初始过程相同, 通道(2)也是首先形成中间体 IM2, 然后 IM2 越过能垒  $132.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  到达过渡态 TS3 (其能量仅低于反应物  $1.31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). 在 TS3 中, Cl(6)—O(7) 间的距离为  $0.2605 \text{ nm}$ , 已经超出了正常 Cl—O 键的距离. 而 C(1)—H(4) 键也比 IM2 中的相同键拉长了  $0.0149 \text{ nm}$ . 这样, 随着 C(1)—H(4) 间距离的进一步增大, H(4)—Cl(6) 间距离的不断减小, H(4) 由 C(1) 迁移到 Cl(6), 从而得到产物  $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ .

通道(3)的产物是  $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{O}_2(^1\Delta)$ . 该通道与上述二途径相似, 从 IM2 起经过过渡态 TS4 (其能量高于反应物  $229.47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 得到产物  $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{O}_2(^1\Delta)$ . 由于该过程所越过的能垒非常高 (IM2  $\rightarrow$  TS4,  $\Delta E = 361.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 因此该通道很难进行.

## 2.3 反应活化能和反应焓的计算

表 3 列出了在 QCISD(T)/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(3df,3pd) 水平上, 计算得到的三个反应通道的活化能和反应焓. 通道(1)包含两条路径, 其最佳路径为  $\text{CH}_3\text{O} + \text{ClO} \rightarrow \text{IM1} \rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{HOCl} + \text{CH}_2\text{O}$ , 因此通道(1)的活化能 ( $\Delta E_1 = E_{\text{TS1}} - E_{\text{IM1}}$ ) 为  $2.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 通道(2)经历途径  $\text{CH}_3\text{O} + \text{ClO} \rightarrow \text{IM2} \rightarrow \text{TS3} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ , 因此, 这个反应的活化能 ( $\Delta E_2 = E_{\text{TS3}} - E_{\text{IM2}}$ ) 为  $132.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 同理, 通道(3)的活化能 ( $\Delta E_3$ ) 应为 IM2 与 TS4 之间的能差, 为  $361.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 比较三个反应的活化能可以知道, 通道(1)的活化能最低, 因此, 形成产物  $\text{HOCl} + \text{CH}_2\text{O}$  的通道为主要反应通道, 这与实验上得到的结果<sup>[5]</sup>是一致的. 而通道(3)由于活化能过高, 从动力学上看是不宜进行的.

表 3  $\text{CH}_3\text{O} + \text{ClO}$  反应中各反应通道的活化能 ( $\Delta E$ ) 和反应焓 ( $\Delta H_{298}^0$ )

Table 3 Activation energy ( $\Delta E$ ) and reaction enthalpies ( $\Delta H_{298}^0$ ) of various reaction pathways

反应通道	$\Delta H /$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H_{298}^0 /$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\text{CH}_3\text{O} + \text{ClO} \rightarrow \text{HOCl} + \text{CH}_2\text{O}$	2.37	-308.76
$\text{CH}_3\text{O} + \text{ClO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$	132.85	-120.51
$\text{CH}_3\text{O} + \text{ClO} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{O}_2(^1\Delta)$	361.01	-103.97

从热力学上看, 三个反应通道均为放热过程, 理论计算的反应热焓分别为:  $-308.76$ ,  $-120.51$  和  $-103.97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 其中, 放热最多的为主反应通道(1),  $308.76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 这个值与 Biggs 等<sup>[4]</sup>给出的焓变值  $-303 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  吻合得很好. 但通道(3)的热焓数据与文献<sup>[4]</sup>值有明显的差别, 这是因为根据自旋守恒规则, 在我们研

究的单重态势能面上得到的  $\text{O}_2$  的状态应为  $^1\Delta$ , 而实际上  $\text{O}_2$  的基态为  $^3\Sigma$ . 我们也在相同水平下计算了三重态  $\text{O}_2$  分子的能量, 得到产物通道  $\text{CH}_3\text{O} + \text{ClO} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{O}_2(^3\Sigma)$  的反应热焓为  $-232.36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 与文献[5]值  $-201 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  相当.

### 3 结论

$\text{CH}_3\text{O}$  与  $\text{ClO}$  双自由基反应共有三条通道, 分别得到产物  $\text{HOCl} + \text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$  和  $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{O}_2(^1\Delta)$ . 不论从动力学角度, 还是从热力学角度看, 形成产物  $\text{HOCl} + \text{CH}_2\text{O}$  的通道均是有利的, 因此为主要反应通道, 很好地验证了实验观察到的结果.

### References

- 1 Molina, M. J.; Rowland, F. S. *Nature* **1974**, 249, 810.
- 2 Wallington, T. J.; Dagaut, P.; Kurylo, M. J. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 667.
- 3 Ravishankara, A. R. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1988**, 39, 367.
- 4 Biggs, P.; Canosa-Mas, C. E.; Fracheboud, J.-M.; Marston, G.; Shallcross, D. E.; Wayne, R. P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, 91, 3045.
- 5 Daele, V.; Laverdet, G.; Poulet, G. *Int. J. Chem. Kin.* **1996**, 28, 589.
- 6 Shah, D.; Canosa-Mas, C. E.; Hendy, N. J.; Scott, M. J.; Vipond, A.; Wayne, R. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 4932.
- 7 Helleis, F.; Crowley, J. N.; Moortgat, G. K. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11464.
- 8 Kukui, A. S.; Jungkamp, T. P. W.; Schindler, R. N. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1298.
- 9 Zhou, X.-G.; Li, J.; Wang, Z.; Yu, S.-Q.; Ma, X.-X. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59, 366 (in Chinese).  
(周晓国, 李江, 王仲, 俞书勤, 马兴孝, 化学学报, **2001**, 59, 366.)
- 10 Jacox, M. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, 269.
- 11 Jacox, M. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1990**, 19, 1387.
- 12 Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co., New York, **1979**.
- 13 Azzolini, C.; Cavazza, F.; Crovetti, G.; Dilonardo, G.; Frulla, R.; Escribano, R.; Fusina, L. *J. Mol. Spectrosc.* **1994**, 168, 494.
- 14 Chase, M. W. Jr. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, Monograph 9, parts I and II.

(A0406239 LU, Y. J.; ZHENG, G. C.)