

亚稳态分子 $O_2(b^1 \sum_g^+)$ 猝灭反应研究

宁利新 程平 王鸿梅 曹德兆 储焰南*

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 激光光谱学开放实验室 合肥 230031)

摘要 在流动余辉装置中,利用镍金属表面催化氧原子复合的方法,产生了高浓度的亚稳态 $O_2(b^1 \sum_g^+)$,采用准一级近似的方法,测定了 $O_2(b^1 \sum_g^+)$ 被 15 种分子猝灭的速率常数,其大小在 $10^{-12} \sim 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级范围内.用电子-振动(E-V)能量转移模型分析了各种分子猝灭反应的机理,结果表明猝灭速率常数的大小与试剂分子中的 C-H, N-H 以及 O-H 键的数目密切相关;同时,我们的结果也表明,分子的其它特性将对 $O_2(b)$ 的猝灭反应也起着重要的作用.

关键词 亚稳态 $O_2(b^1 \sum_g^+)$, 猝灭反应速率常数, E-V 传能

Study on Quenching Reactions of Metastable $O_2(b^1 \sum_g^+)$

NING Li-Xin CHENG Ping WANG Hong-Mei CAO De-Zhao CHU Yan-Nan*

(Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, 230031)

Abstract Metastable O_2 in the $b^1 \sum_g^+$ state has been prepared in a flowing after-glow reactor by oxygen atoms recombination on a nickel surface at 300 K. By using the pseudo-first-order method, total quenching rate constants for 15 molecules are measured to be in the range of $10^{-12} \sim 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, with those for metastable $O_2(b^1 \sum_g^+)$ reactions with CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ and C_6H_6 being known for the first time. An electronic-to-vibrational (E-V) energy transfer model analysis shows that $O_2(b^1 \sum_g^+)$ quenching reaction rate constant is closely correlated with terminal bond number of X-H (X = C, N, O) bond within a quenching reagent molecule. Our experimental measurement also demonstrates that a completely theoretical description of $O_2(b^1 \sum_g^+)$ quenching reaction mechanism needs to further consider other characteristics of reagent molecules.

Keywords metastable $O_2(b^1 \sum_g^+)$, quenching rate constants, E-V energy transfer

氧分子的 $(b^1 \sum_g^+ \rightarrow X^3 \sum_g^-)$ 跃迁光谱是地球夜间辉光的重要组成部分,被称为大气氧谱带.由

* E-mail: yehu@siom.ac.cn

收稿日期:2000-08-14,修回日期:2000-12-19,定稿日期:2001-01-13,国家自然科学基金(29973040)资助项目
(Received August 14, 2000. Revised December 19, 2000. Accepted January 13, 2001)

于 $b^1 \sum_g^+$ (以下简记为 b) 态的辐射寿命长达 $12 \text{ s}^{[1]}$, 是亚稳态, 因而在地球上层大气压力下, 碰撞猝灭过程将会影响它向基态跃迁的荧光强度. 正因为如此, 人们可以通过 $\text{O}_2(b \rightarrow X)$ 跃迁光谱的地面和卫星测量, 并借助大气模型的理论计算以期了解上层大气的组分特性及其变化情况. 这样, 开展 $\text{O}_2(b)$ 猝灭反应速率常数的测定以及反应机理的研究, 对上层大气环境科学具有重要的理论和现实意义.

近半个世纪以来, 人们采用各种不同的实验方法测定了一些分子猝灭 $\text{O}_2(b)$ 的速率常数. 其中大部分研究^[2-8]都是采用流动管技术, 他们利用 O_2 微波放电产生 $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, 然后两个 $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ 反应形成 $\text{O}_2(b)$, 并通过稳态近似的处理方法测得 $\text{O}_2(b)$ 被一些小分子和烷烃的猝灭速率常数, 而且还研究了 NH_3 , CO_2 , NO 和 N_2O 的猝灭速率常数与温度的变化关系^[5-7]. 另外, Filseth^[9], Slanger^[10] 以及 Kohse-Hoinghaus^[11] 采用光解离 O_2 得到 $\text{O}(^1\text{D})$, 然后 $\text{O}(^1\text{D})$ 与 O_2 碰撞传能产生 $\text{O}_2(b)$, 并测定了一些原子、分子猝灭 $\text{O}_2(b)$ 的速率常数值. 近年来, Copland^[12,13] 等人利用激光双共振多光子电离的方法测量了 $\text{O}_2(b, v' = 1, 2)$ 被 O_2 , N_2 和 CO_2 猝灭反应的速率常数, 同时研究了速率常数值与温度的变化关系. 1961 年, Harbeck^[14] 等人首次实验发现金属镍表面对基态氧原子复合有很强的催化作用, 并观察到较强的 $\text{O}_2(A^3 \sum_u^-)$ 和 $\text{O}_2(b)$ 的发射谱. 本文报道了利用镍表面催化方法可在流动系统中产生较高浓度的亚稳态 $\text{O}_2(b)$, 采用准一级近似的方法测定了 $\text{O}_2(b)$ 与 15 种分子猝灭反应的速率常数, 其中 8 种分子的数据尚未见文献报道.

1 实验

有关流动余辉实验装置和技术的详细介绍见文献^[15]. 这里仅对实验中的有关部分作进一步说明. 图 1 表示了实验装置中的放电和反应部分. 实验时, 高纯氧气(99.999%)经过三级分子筛纯化后通过微波放电(2450 MHz, 90W)产生基态氧原子 $\text{O}(^3\text{P})$. 在纯化后的氩载气带动下氧原子到达镍片位置并在其表面上复合形成 $\text{O}_2(b)$. 猝灭剂从第二试剂入口加入, 在随后的一段反应管内与 $\text{O}_2(b)$ 反应, $\text{O}_2(b)$ 的浓度沿反应管气体流动方向逐渐减弱. 通过测量第二观察窗口处 $\text{O}_2(b \rightarrow X)$ 信号强度随猝灭剂分子浓度的变化关系可测得 $\text{O}_2(b)$ 被猝灭的反应速率常

数.

实验中, 试剂流量可由一标准瓶中该气体压力升高随时间的变化求得. $\text{O}_2(b \rightarrow X)$ 光谱信号经单色仪(44 W, 上海光学仪器厂)分光后, 通过光电倍增管(RCA C31034)转换成电信号, 送入光子计数器(EG&G 1109)计数, 最后由 X-Y 记录仪记录其光谱. 实验用的单色仪光栅为 1200 刻线/nm, 闪耀波长为 435.8 nm, 为了减小热噪声, 光电倍增管在 -30°C 的环境下工作.

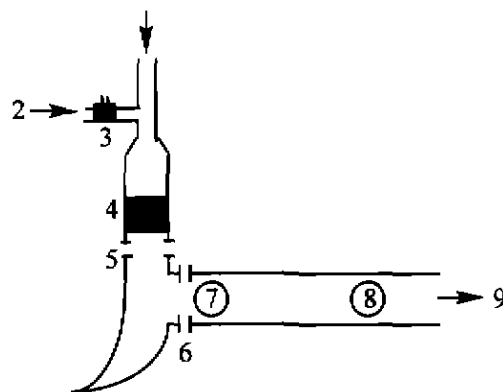


图 1 流动余辉装置中的放电区和反应区

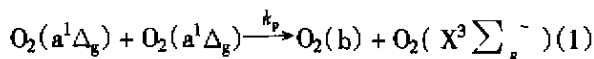
Fig. 1 Diagram of discharge and reaction tube in the flowing after-glow apparatus:

- (1) O_2 inlets, (2) Ar inlets, (3) microwave discharge,
- (4) nickel surface, (5) first reagent inlet,
- (6) second reagent inlet, (7) first observation window,
- (8) second observation window, (9) to roots pump

2 结果

2.1 亚稳态 $\text{O}_2(b)$ 的产生

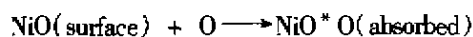
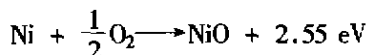
通常前人采用流动管技术研究 $\text{O}_2(b)$ 猝灭反应动力学是利用微波放电产生激发态 $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, 再由两个 $\text{O}_2(a)$ 分子复合反应(energy-pooling reaction)形成亚稳态 $\text{O}_2(b)$, 即:



该反应的速率常数为^[8] $k_p = 2.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 由于 $\text{O}_2(b)$ 被反应管内壁的碰撞猝灭的速率相对较大, 因而, $\text{O}_2(b)$ 的浓度很小, 是稳态变化过程.

在实验中我们首先尝试了这种方法, 即不用镍片, 对氧气微波放电, 但在各种氧气和氩气的压力条件下, 甚至在第一个观察窗口处也没有观察到 $\text{O}_2(b)$ 的发射光谱. 当我们在流动管中加入一圆筒状的镍片后(参见图 1), 实验时可以在第一窗口或第二

窗口处观察到较强的 $O_2(b \rightarrow X)$ 跃迁发射谱,图 2 是一典型的 $O_2(b)$ 发射谱图。这表明镍表面可以催化微波放电产生的氧原子复合生成 $O_2(b)$,该反应历程如下^[14]:



考虑到 NiO 和 O 的结合能为 0.5 eV,氧分子的离解能(5.1 eV),因此上述最后一个反应的发热为 4.6 eV,该能量足以将 O_2 激发到 b 态。

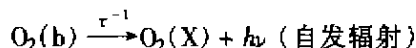
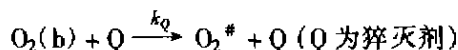
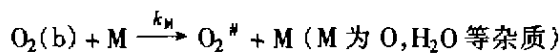
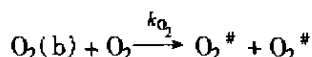
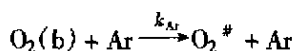
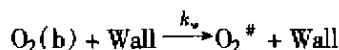


图 2 镍表面催化方法得到的 $O_2(b \rightarrow X)$ 发射光谱

Fig.2 The observed emission spectra of $O_2(b, v' = 0 \rightarrow X, v'' = 0)$

2.2 $(b^1\Sigma_g^+)$ 猝灭速率常数的测定

在反应体系中, $O_2(b)$ 在镍片上产生进入反应管后,去激活过程有以下几个通道:



O_2^* 为 $O_2(a^1\Delta_g)$ 或 $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ 。虽然在不用镍片的情况下没有观察到 $O_2(b)$ 的发射谱,但是如式(1)所表示的由 $O_2(a)$ 复合产生的通道还是存在的。由此推出 $O_2(b)$ 的浓度随时间变化的微分速率方程为 $d[O_2(b)]/dt = k_p[O_2(a)]^2 - \{k_Q[Q] + k_w/P + k_{Ar}[Ar] + k_{O_2}[O_2] + k_M[M] + \tau^{-1}\}[O_2(b)]$ (2) 在我们的实验条件下,上述等式右边第二项远大于

第一项,因此可省略第一项;而且除了 $k_Q[Q]$ 外,第二项中其余各项均保持不变,令 $k = k_w/P + k_{Ar}[Ar] + k_{O_2}[O_2] + k_M[M] + \tau^{-1}$;考虑到实验中 $[Q] \gg [O_2(b)]$,满足准一级近似反应条件,因此式(2)积分并经过处理后得

$$\ln\{[O_2(b)]_0/[O_2(b)]\} = k_Q[Q]\Delta t \quad (3)$$

上式中 $[O_2(b)]_0/[O_2(b)]$ 为第二观察窗口处不加猝灭剂和加猝灭剂的 $O_2(b)$ 浓度之比,可用相应的 $O_2(b)$ 的发射光谱强度之比 I_0/I 表示。 Δt 为 $O_2(b)$ 与猝灭剂的有效接触时间,本实验中 Δt 约为 7.5 ms。在计算 k_Q 时通常还要考虑气体的反应管流动线型校正因子 η ,对抛物线流型 $\eta = 1.6$ 。这样式(3)可改写为

$$\ln(I_0/I) = k_Q[Q]\Delta t/\eta \quad (4)$$

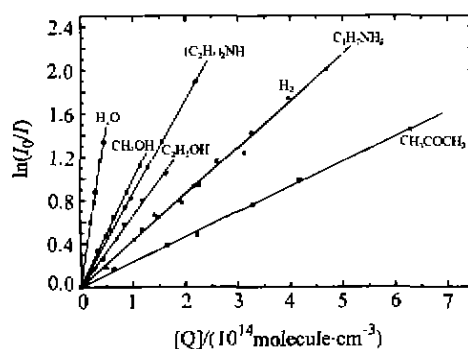


图 3 $\ln(I_0/I)$ 与猝灭剂 H_2O , H_2 , CH_3OH , C_2H_5OH , CH_3COCH_3 , $C_3H_7NH_2$ 和 $(C_2H_5)_2NH$ 的浓度关系图

Fig.3 First-order quenching plots for $O_2(b)$ by H_2 , CH_3OH , C_2H_5OH , H_2O , CH_3COCH_3 , $C_3H_7NH_2$ and $(C_2H_5)_2NH$

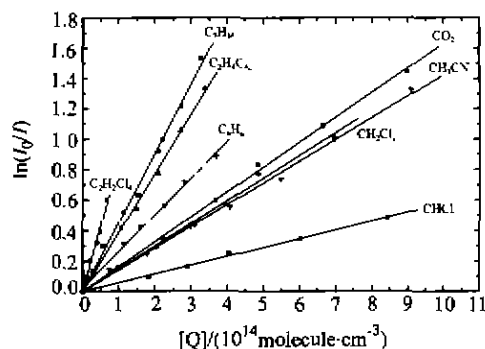


图 4 $\ln(I_0/I)$ 与猝灭剂 CO_2 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_2Cl_4$, CH_3CN , C_6H_6 和 C_7H_{16} 的浓度关系图

Fig.4 First-order quenching plots for $O_2(b)$ by CO_2 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_2Cl_4$, CH_3CN , C_6H_6 and C_7H_{16}

因此,以 $\ln(I_0/I)$ 对 $[Q]$ 作图得一直线,图 3,4 表示了 15 种分子对 $O_2(b)$ 猝灭的 $\ln(I_0/I) \sim [Q]$ 关系图,从图中的直线斜率可求得猝灭速率常数 k_Q ,要准确地知道 $O_2(b)$ 与猝灭剂的有效反应时间 Δt ,就必须测出反应管中气体的流速大小,速率常数测量中最大的误差也在于气体流速的标定上,实验中我们每组实验都测一次 CO_2 的猝灭速率常数,并与别人测得的速率常数值比较,以保证测量的准确性.表 1 中列出了各种试剂的 k_Q 值,同时给出了文献结果.可以看出,表 1 中所列出的各种试剂猝灭 $O_2(b, v' = 0)$ 的速率常数 k_Q 的值在 $10^{-12} \sim 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内.

表 1 $O_2(b^1 \sum_g^+)$ 被各种试剂猝灭的速率常数 k_Q

Table 1 Quenching rate constants for $O_2(b^1 \sum_g^+)$ at 300 K

Reagent	$k_Q / (10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	
	This work	Other determinations
Ar		0.000058 ^a
CO_2	3.5	3.0 ^b , 3.5 ^c
H_2	9.2	9.3 ^d
D_2		0.2 ^e
H_2O	65	67 ^f
D_2O		6.8 ^d
CH_3OH	22	40 ^g
C_2H_5OH	14	31 ^g
CH_4		0.73 ^h
CH_3Cl		8.0 ^b
CH_2Cl_2	3.3	
$CHCl_3$	1.3	
CCl_4		0.0045 ^b
CH_3CN	3.0	
C_2H_6		4.5 ^b
$C_2H_4Cl_2$	8.3	
$C_2H_2Cl_4$	18.5	
CH_3COCH_3	5.0	7 ^b
NH_3		6.5 ^d
$C_6H_7NH_2$	9.2	
$(C_2H_5)_2NH$	18.5	
C_6H_6	4.8	
C_7H_{16}	9.7	9.6 ^g

^a Ref. [9]; ^b Ref. [8]; ^c Ref. [4]; ^d Ref. [16]; ^e Ref. [2]; ^f Ref. [17];

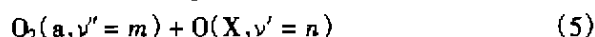
^g Ref. [18]; ^h Ref. [3]

3 讨论

我们在实验中重新测量了文献报道过的 7 种猝灭反应,从表 1 的数据可看出,除了 CH_3OH 和 C_2H_5OH 外,其余 5 种试剂猝灭 $O_2(b, v' = 0)$ 的速率常数值与前人给出的数值吻合得很好,这也说明我们所采用的实验方法是可行的.对于 CH_3OH 和 C_2H_5OH ,我们测出的数值比文献[2]中报道的大约小 2 倍,他们在实验中使用 Al 金属线来选择碰撞猝灭 $O_2(b)$ (效率为 25%),然后利用 $O_2(a)$ 形成 $O_2(b)$

稳态的特征时间来求得管壁以及其它分子猝灭 $O_2(b)$ 的速率常数,他们没有考虑金属线对 $O_2(b)$ 猝灭的不完全以及 $O_2(a)$ 在反应管内壁的猝灭过程,这可能是导致他们的实验值与我们测出的 k_Q 值差别比较大的原因.

亚稳态分子 $O_2(b, v' = 0)$ 被大多数分子猝灭的机理已经公认为 E-V 传能过程:



式中 Q 代表猝灭剂.该机理认为 O_2 的 b 态向自旋允许的 a 态跃迁释放能量可使猝灭剂的端键振动激发.定性上,猝灭速率常数的大小与转移的能量匹配 $\Delta E(m, n)$, $O_2(b, v' = 0 \rightarrow a, v'' = m)$ 和 $Q(X, v'' = 0 \rightarrow X, v'' = n)$ 跃迁的 Franck-Condon (F-C) 因子有关.其中

$$\Delta E(m, n) = E[O_2(b, v' = 0 \rightarrow a, v'' = m)] - E[Q(X, v'' = 0 \rightarrow v'' = n)] \quad (6)$$

从表 1 中不难发现 $k_{H_2O}/k_{D_2O} = 9.6$,原因是 O—H 键的伸缩振动基频为 3796 cm^{-1} ,与 $O_2(b, v' = 0 \rightarrow v'' = 1)$ 跃迁的能量 3755 cm^{-1} 相匹配;而 O—D 键的伸缩振动基频为 2778 cm^{-1} ,与 $O_2(b \rightarrow a)$ 跃迁能量差别很大.这种 E-V 传能机理中呈现出的同位素效应同样存在于 H_2 和 D_2 ($k_{H_2}/k_{D_2} = 46$) 的猝灭反应中.

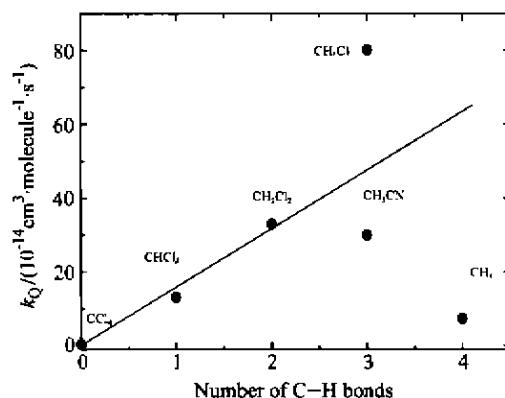


图 5 $CH_{4-n}Cl_n$ 试剂分子的猝灭速率常数
对 C—H 键的数目

Fig. 5 Plot of k_Q vs the number of C—H bonds
for some $CH_{4-n}Cl_n$ reagents

分析表 1 中数据,试剂分子中 O—H, C—H, N—H 键的伸缩振动基频和数目与相应分子的 k_Q 值存在很大关系.从图 5 中可以看出, $CH_{4-n}Cl_n$ 分子猝灭 $O_2(b)$ 的速率常数 k_Q 随着 C—H 键的数目的增加而增大,但线性不好.图中也给出了 CH_4 和 CH_3CN 分子的 k_Q 值,可以看出他们的 k_Q 反常减小,部分

原因可能为这两个分子 C—H 的伸缩振动基频分别为 3078 cm^{-1} 和 3101 cm^{-1} 比 CHCl_3 和 CH_2Cl_2 的 C—H 键的振动基频 ($\sim 3200\text{ cm}^{-1}$) 小, 与 $O_2(b, v' = 0 \rightarrow a, v'' = 1)$ 的跃迁能量 (3755 cm^{-1}) 间隔大的缘故. 其中 CH_4 的 k_Q 值的反常减小, 在 $\text{NF}(b)$ 的猝灭动力学研究^[19] 中也曾出现过这种情况. C_2H_6 和 CH_3COCH_3 的 C—H 键的数目相等, 它们的 k_Q 值也几乎相同. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的 C—H 键的数目虽然比 CH_3OH 的 C—H 键的数目几乎大一倍, 但 k_Q 值却小一倍. 文献[2]测出的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 CH_3OH 的 k_Q 值的相对大小也是这样, 但他们并没有给出解释. 这种现象同样存在于 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 和 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ 的猝灭反应中. 对于 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 和 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, 我们认为原因在于 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 分子的极化率比 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ 的要小, 分别为 $8.0 \times 10^{-24}\text{ cm}^3$ 和 $12.1 \times 10^{-24}\text{ cm}^3$, 而 k_Q 值与极化率 P 是指数关系. 类似的解释已被用来说明 $\text{PCl}(b)$ 的猝灭趋势与分子极化率的关系^[20]. 根据不同试剂分子中 O—H, C—H, N—H 键的数目以及相应的 k_Q 值, 可得出这三个键猝灭 $O_2(b)$ 的速率常数, 如表 2 所示. 从表中看出 $k_{O-H} > k_{N-H} > k_{C-H}$, 但 $\Delta E_{O-H}(1,1) < \Delta E_{N-H}(1,1) < \Delta E_{C-H}(1,1)$, 这说明能量匹配在 E—V 传能机理中起着重要的作用. 很明显, 不同分子中同一种单键猝灭 $O_2(b, v' = 0)$ 速率常数值仍存在很大偏差, 这说明仅从单个端键的数目和振动基频来考虑 E—V 传能是不够的, 我们还必须考虑猝灭分子的其它特性, 如分子的极化率. 这将有待于进一步的理论计算.

表 2 猝灭剂分子中 O—H, C—H, N—H 端键的猝灭速率常数

Table 2 Quenching rate constants for O—H, C—H and N—H bonds in polyatomic molecules

Bond	$k/(10^{-13}\text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	Highest frequency/ cm^{-1}
O—H	25 ± 10	H_2O (3796), CH_3OH (3855)
C—H	1.2 ± 0.5	CH_2Cl_2 (3020), CHCl_3 (3034), C_2H_6 (3085), CH_3COCH_3 (3018)
N—H	1.8 ± 0.4	NH_3 (3577), $\text{C}_2\text{H}_7\text{NH}_2$ (3496)

4 结论

我们的实验表明, 在流动余辉装置上, 采用镍表

面催化氧原子复合的方法可以产生高浓度的亚稳态 $O_2(b)$. 在室温条件下, 我们测定了 15 种分子猝灭 $O_2(b)$ 反应的速率常数, 其中 CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ 和 C_6H_6 等 8 种分子与 $O_2(b)$ 反应的数据是首次报道. 分析表明, 仅用 E—V 能量转移理论来解释 $O_2(b)$ 猝灭反应是不够的, 还必须考虑到分子的其他特性, 如极化率等.

Reference

- 1 Zipf, E. C. *Can. J. Chem.*, **1969**, *47*, 1863.
- 2 O'Brien, R. J.; JR; Myers, G. H. *J. Chem. Phys.*, **1970**, *53*, 3832.
- 3 Davidson, J. A.; Kear, K. E.; Abrahamson, E. W. *J. Photochem.*, **1973**, *1*, 307.
- 4 Boodaghians, R. B.; Borrell, P. M.; Borrell, P. *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, *97*, 193.
- 5 Boodaghians, R. B.; Borrell, P. M.; Borrell, P. *J. Chem. Soc., Faraday Tran.*, **2**, **1983**, *79*, 907.
- 6 Boodaghians, R. B.; Borrell, P. M.; Borrell, P. *J. Chem. Soc., Faraday Tran.*, **2**, **1984**, *80*, 817.
- 7 Borrell, P. M.; Borrell, P.; Grant, K. R. *J. Chem. Phys.*, **1983**, *15*, 748.
- 8 Singh, J. P.; Setser, D. W. *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 5353.
- 9 Filsetti, S. V.; Zia, A.; Welge, K. H. *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 5502.
- 10 Slinger, T. G.; Black, G. *J. Chem. Phys.*, **1979**, *70*, 3434.
- 11 Kohse-Hinghaus, K.; Stuhl, F. *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 3720.
- 12 Bloemink, H. I.; Copland, R. A.; Slinger, T. G. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 4237.
- 13 Hwang, E. S.; Bergman, A.; Copland, R. A.; Slinger, T. G. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 18.
- 14 Mannella, G.; Harteck, P. *J. Chem. Phys.*, **1961**, *34*, 2177.
- 15 Li, S. - T.; Ni, J. - Z.; Chu, Y. - N.; Cao, D. - Z.; Xia, Y. - X. *Chin. J. Chem. Phys.*, **1992**, *5*, 349 (in Chinese).
- 16 Hohmann, J.; Muller, G.; Schonnenbeck, G.; Stuhl, F. *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *217*, 577.
- 17 Aviles, R. G.; Muller, D. F.; Houston, P. L. *Appl. Phys. Lett.*, **1980**, *37*, 358.
- 18 Davidson, J. A.; Ogryzlo, E. A. *Can. J. Chem.*, **1974**, *52*, 240.
- 19 Cha, H.; Setser, D. W. *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 235.
- 20 Liu, C. - P.; Zou, S. - L.; Guo, J. - Z.; Gu, Y. - S.; Cao, D. - Z.; Chu, Y. - N.; Setser, D. W. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 7345.

(Ed. SHEN Hong)

(DONG Hua - Zhen)