1-萘酚的紫外共振双光子电离光谱

张树东^{1,*} 张海芳¹ 曾文碧²¹ 山东省激光偏光与信息技术重点实验室, 曲阜师范大学物理系, 山东 曲阜 273165;² 台湾中央研究院, 原子与分子科学研究所, 台湾 台北 106)

摘要: 利用脉冲分子束技术, 在305–322 nm 范围内研究了 1-萘酚(1NP)的共振双光子电离(R2PI)光谱. 1NP 分子存在 *cis* 和 *trans* 两种旋转异构体, 但实验中仅观测到 *trans* 异构体的电子振动跃迁光谱, 其 $S_1 \leftarrow S_0$ 跃迁的(0–0) 带头出现在 317.90 nm (即 31456 cm^{-1}) 位置. 利用光谱选律及 *ab initio* 和密度泛函(DFT)计算, 对 *trans* 异构体在 S_1 态的振动模进行标识, 得出主要对应于对称性为 a' 的平面内振动模. 计算显示, *cis* 异构体在电子基态 S_0 的能量较 *trans* 异构体高出 439 cm^{-1} , 而第一激发能却比 *trans* 异构体的低 1216 cm^{-1} , 与之相应的实验值分别是 220 和 274 cm^{-1} . 计算数值与实验结果在能量变化趋势上完全一致. 共振双光子电离谱中没有观测到 *cis* 异构体的光谱信号, 其原因可归结为分子束的有效冷却效应使得处于基态的 *cis* 异构体的布居数密度相对 *trans* 异构体极低, 导致 *cis* 光谱信号太小而未能被探测到.

关键词: 电子激发态; 1-萘酚; 共振双光子电离; *Ab initio* 计算

中图分类号: O641

UV Resonant Two-Photon Ionization Spectrum of 1-Naphthol

ZHANG Shu-Dong^{1,*} ZHANG Hai-Fang¹ TZENG Wen-Bi²

¹Shandong Provincial Key Laboratory of Laser Polarization and Information Technology, Department of Physics, Qufu Normal University, Qufu 273165, Shandong Province, P. R. China; ²Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei 106, Taiwan, P. R. China)

Abstract: The resonant two-photon ionization (R2PI) spectrum of 1-naphthol (1NP) was studied from 305 to 322 nm using supersonic molecular beam technique. 1NP has two rotamers: *cis* and *trans*. The R2PI spectrum was used to characterize the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of the *trans* species and its original band appeared at 317.8 nm (31456 cm^{-1}). The vibrational bands of the *trans* species from the R2PI spectrum can be assigned to in-plane vibrational modes with a' symmetry. *Ab initio* and density functional theory (DFT) calculations indicate that the *cis* rotamer has higher energy than the *trans* rotamer by 439 cm^{-1} in the ground state but it has a lower exciting energy than the *trans* rotamer by 1216 cm^{-1} for the $S_1 \leftarrow S_0$ transition. These calculated results are in good agreement with the experimental trend where the difference between the *cis* and *trans* energies in the S_0 state is 220 cm^{-1} and the difference between the *cis* and *trans* exciting energies is 274 cm^{-1} . There are no spectral features from the *cis* rotamer in the R2PI spectrum and we attribute this to the efficient cooling conditions in the molecular beam, which leads to a very small *cis* rotamer population with the higher energy (220 cm^{-1}).

Key Words: Electronic excited state; 1-Naphthol; Resonant two-photon ionization; *Ab initio* calculation

萘酚分子最引人关注的特点之一是该分子在电子激发态时有很高的将一个质子从 OH 基转移到分子周围的其它溶剂分子的几率, 而在电子基态时这

种转移的几率却很低^[1–6]. 这种特性类似一个酸性开关, 因而萘酚分子成为研究质子转移机理及有关应用研究的典型分子. 萘酚分子存在 1-萘酚(1NP)和

Received: July 13, 2009; Revised: August 21, 2009; Published on Web: October 20, 2009.

*Corresponding author. Email: zhangsd2@126.com; Tel: +86-13863711380

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

2-萘酚(2NP)两种异构体,而1NP的这种开关效应最为明显,有人在液相下研究得出1NP在基态 S_0 和激发态 S_1 的 pK_a 值分别为9.4和0.5^[7].为探究1NP分子与溶剂间相互作用引起的质子转移效应,在气相条件下1NP电子激发态 S_1 及离子态 D_0 的光谱实验研究引起人们极大的兴趣. Hollas等^[8,9]首先分析了1NP在室温条件下气相分子吸收光谱的转动轮廓,随后Cheshnovsky等^[10,11]在冷却分子束下测量了1NP及其与 NH_3 团簇的激光诱导荧光光谱和共振多光子电离谱,实验中在 31458 cm^{-1} 处观测到1NP的(0-0)带位置. Hollas等^[12-14]在2NP的激光诱导荧光光谱实验中首次观测到属于两个带头的两套光谱,然后重复了这个实验并对1NP也进行了同样的实验,得到类似的双带头光谱.由此第一次从实验上提出1NP存在两个(0-0)带头,分别对应1NP的两个旋转异构体:*cis*和*trans*.实验测得两个带头的差值为 274 cm^{-1} ,并指出在基态 S_0 更稳定的异构体在 S_1 态变得反而更不稳定,原因是分子的空间立体因子变化对能级有重要影响. Lakshminarayan等^[15]通过零动能(ZEKE)光电子谱也证明1NP存在旋转异构体,且对应*cis*和*trans*异构体的 $S_1 \leftarrow S_0$ 跃迁能分别为 31182 和 31456 cm^{-1} ,电离能分别是 62918 和 62637 cm^{-1} .通过激发态 S_1 寿命的测量,还得出*cis*和*trans*异构体有相似的振子强度,因而 $S_1 \leftarrow S_0$ 跃迁中的吸收光谱强度可以用来估算两种异构体在基态 S_0 时的布居密度. Braun等^[16]应用质量解析阈值电离(MATI)光谱技术,研究了水分子附着于1NP后形成1NP- H_2O 复合物的光谱特征,观测到丰富的反映分子间及分子内振动的振动模式,但1NP的单色共振双光子电离谱仅观测到(0-0)带头位于 31456 cm^{-1} 的一套光谱,归属为1NP的旋转异构体*trans*的光谱,而没有*cis*的光谱.

基于Lakshminarayan等^[15]的实验结果,1NP旋转异构体*cis*和*trans*的(0-0)跃迁能量分别低于和高于它们各自电离能的一半,那么借助共振双光子电离光谱技术获取电子激发态 S_1 时的振动能级信息,就需要分别采用双色和单色共振电离技术.本文采用超声脉冲分子束技术和单色及双色共振双光子电离光谱技术,即(1+1)R2PI和(1+1')R2PI,得到1NP光谱的实验结果.并应用单替代组态相互作用(CIS)方法^[17,18]和含时密度泛函理论(TDDFT)^[19,20]方法对第一电子激发态 S_1 振动模和激发能进行了计算.基于计算结果,对R2PI光谱中的振动带进行标识,并讨

论*cis*和*trans*异构体在激发和电离上的差异.

1 实验部分与计算方法

实验是在一台飞行时间质谱仪上完成的^[21].样品1NP(Aldrich,纯度99%,USA)放置于不锈钢样品池中,用加热丝加热样品池,加热温度控制在熔点和沸点之间,以此增加样品分子的蒸汽压.样品分子用 10^5 Pa 的氦气载带,通过脉冲阀(Series 9, General Valve Corp, USA)喷射、经真空腔内的skimmer形成超声脉冲分子束.脉冲阀的工作频率为10 Hz,脉冲的持续时间大约 $800\text{ }\mu\text{s}$,在进样的条件下激光电离区的真空度保持在 $2.0 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ 以上,以减小可能的分子团簇的形成及团簇电离解离对1NP电离光谱的影响.两台Nd:YAG激光器(Quanta-Ray Lab-150, Spectra-Physics, USA,工作频率为10 Hz,脉冲宽度7 ns,二倍频输出532 nm)分别泵浦两台染料激光器(PRSC-G-18, Sirah Laser-und Plasmatechnik GmbH, Germany; FL2002, Lambda-Physik, Germany),所用染料为罗丹明610和DCM(即为4-dicyanomethylene-2-methyl-6-*p*-dimethylamino-styryl-4*H*-pyran).输出的染料激光再经磷酸二氢钾(KDP)倍频晶体后产生UV激光.两束UV激光经焦距为50 cm的透镜聚焦后以相对方向进入电离室,并与脉冲分子束垂直交叉.两束激光在时间和空间上均在电离区的中心重叠.电离产生的离子信号由直线式飞行时间质谱仪检测.质谱信号经多通道分析仪(SR430, Stanford Research Systems, USA)累计300次后存贮记录.整个实验系统的时序同步由数字延迟/脉冲发生器(DG535, Stanford Research Systems, USA)控制.

计算是应用Gaussian 03程序包^[22]进行的.应用密度泛函理论^[23,24]在B3LYP/6-31+G(d)基组水平上对1NP的*cis*和*trans*异构体进行构型优化及频率分析,以获取体系单点能及振动零点能修正.对第一电子激发能的计算是用TDDFT方法完成,电子激发态 S_1 的振动模及频率分析是用CIS计算得到.

2 结果与讨论

2.1 单色和双色共振电离光谱

图1是1NP分子的共振双光子电离光谱实验结果.图1(a)是在单色激光扫描下的结果,即1NP分子先共振吸收一个紫外光子达到电子激发态 S_1 ,再吸收同样的一个光子而电离,即(1+1)R2PI光谱.在305-322 nm范围内,最强的谱峰出现在 317.90 nm

处, 对应 *trans* 异构体的(0-0)带头. 能量高于带头的谱峰与电子激发态 S_1 的振动模有关, 这些振动模的标识后面讨论. 在能量低于带头的波段, 没有观测到任何明显的谱峰. 图 1(b)是在双色激光同时作用于 1NP 分子下得到的电离光谱. 在双色激光电离实验中, 两束激光几乎同时作用到分子上, 分子先吸收第一束激光的一个光子从基态跃迁到第一电子激发态, 然后再吸收第二束激光的一个光子而电离, 通常将这两束激光分别称作泵浦激光(pump laser)和探测激光(probe laser). 为了获得 *cis* 异构体电子激发态 S_1 的能级结构信息, 固定探测激光波长为 295 nm, 此波长可以保证通过泵浦激光激发的 *cis* 异构体分子电离, 所得光谱即(1+1')R2PI 光谱. 实验结果显示, 1NP 的(1+1')R2PI 光谱与(1+1)R2PI 光谱几乎完全一样, 在文献[15]所报道的 *cis* 异构体的(0-0)带头 320.70 nm 处没有观测到任何谱峰信号, 而 *trans* 异构体的(0-0)带头仍然最强.

因为 *cis* 和 *trans* 异构体有相似的振子强度, 而 R2PI 光谱的强度主要取决于 $S_1 \leftarrow S_0$ 共振跃迁吸收, 所以光谱强度同样可以用来估算两种异构体在基态 S_0 的布居密度^[15]. 实验中仅观测到 *trans* 异构体的(0-0)带谱峰而没有 *cis* 异构体的(0-0)带谱峰, 说明在分子束的有效超声冷却条件下, 由于 *cis* 异构体能量在 S_0 态高于 *trans* 异构体大约 220 cm^{-1} ^[15], 导致 *cis* 异构体在整个 1NP 分子束中的布居数极低. 在大多数情况下, 超声分子束可以使分子的平动温度和转动温度分别低至几 K 和 10 K 左右, 而振动温度的冷却程度与分子及其不同振动模有关^[25]. 粗略地以振动温度为 100 K 估算, 按照 Boltzmann 分布, 二

者在热平衡下的数密度之比 N_{cis}/N_{trans} 约为 0.04, 可见 *cis* 异构体在基态 S_0 时的布居密度很低. 这一结果表明, 实验中观测到的能量高于 *trans* 异构体(0-0)带的模式均可归类于 *trans* 异构体. 由于 *trans* 异构体在 305–318 nm 波段可以发生单色共振双光子电离, 故图 1(b)是单色和双色双光子电离的共同结果.

2.2 S_1 态振动模的标识

对大分子在电子激发态的振动模式进行准确标定是困难的. 下面仅就实验中观测到的 *trans* 异构体较低振动频率的模式, 参照光谱选律及量化计算提供的振动模式对称性和频率做尝试性标识. 转动光谱轮廓分析^[26]及我们的理论计算均显示, 1NP 分子在电子基态和第一电子激发态 S_1 时均为平面构型, 属于 C_s 点群, 有 35 个属于 a' 对称性和 16 个属于 a'' 对称性的振动模式. 其中振动频率低于 1300 cm^{-1} 的区域称为指纹区, 是分子骨架振动的反映. 就 1NP 分子而言, 这个区域的振动模式对应两个苯环的振动. Hollas 等的荧光激发光谱实验^[29]和 Suzuki 等的理论计算^[27]以及我们用 TDDFT 方法对 S_1 态的计算均表明, 最低的激发单重态 $^1L_0$ 具有 A' 对称性, 这与萘的最低激发态 $\tilde{A}^1B_{2u}$ 对应. 由对称性选律可知, 所有的 $A' \rightarrow A'$ 是电偶极允许的电子态跃迁, 即本文中 $S_1(A') \leftarrow S_0(A')$ 跃迁是电子态允许的. 在 Born-Oppenheimer 近似下, 按照 Franck-Condon 原理, 全对称振动(a')的选律为 $\Delta v_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, 而非全对称振动(a'')的选律为 $\Delta v_i = \pm 2, \pm 4, \dots$. 基于以上光谱学选律, *trans* 异构体的 R2PI 光谱中高于(0-0)带头 1300 cm^{-1} 范围内谱峰的归属主要考虑对称性为 a' 的振动模的基频、个别低频模的泛频跃迁以及对称性为 a'' 的低频振动模的泛频跃迁. 利用 CIS 方法, 在 6-31+G(d)基组水平上对 S_1 态的振动模进行计算, 得到低于 1300 cm^{-1} 的属于 a' 对称性的振动模式有 15 个. 对 *trans* 异构体在 S_1 态振动模的标识见图 2 和表 1.

图 2 中以位于 31456 cm^{-1} 的 *trans* 异构体的 0₀ 带为基准, 则其它谱峰对应 $S_1 \leftarrow S_0$ 跃迁中电子激发态 S_1 的振动模. 振动模的标识采用 Mulliken 标注法. 对于最低频的 207 cm^{-1} 谱峰, 没有与之相应的属于 a' 的振动模, 我们将其归属于 $\nu_{51}(a'')$ 的泛频振动, 即 51₂. 处于 274、546、823 及 1073 cm^{-1} 的四个谱峰, 其位置近似为 274 的倍数, 而强度依次减弱, 我们将其归属为 $\nu_{35}(a')$ 模的前进带, 即 35₁ ($\nu=1-4$). 与此类似, 处于 452、905 cm^{-1} 为 $\nu_{32}(a')$ 的前进带. 其余较强

图 1 1NP 分子的(a)单色和(b)双色共振双光子电离光谱
Fig.1 (a) One-color and (b) two-color resonant two-photon ionization spectra of 1NP

图2 R2PI 光谱中 *trans*-1NP 在 S_1 态的振动模
Fig.2 Vibrational bands of *trans*-1NP in S_1 state
obtained by R2PI spectrum
The absolute wavenumber for 0_0^0 is 31456 cm^{-1} .

峰均归属为属于 a' 对称性的振动模的基频跃迁, 它们可能的泛频跃迁已超出了实验测量的光谱范围. 实验中较弱的谱峰, 很可能对应跃迁选择律不允许的属于 a'' 振动模的基频跃迁. 当然, 随着波数增加, 光谱中由于泛频模和合频模的增加而变得密集, 使得标识更加困难.

值得注意的是, 处于低频端 411 cm^{-1} 的谱峰, 其轮廓明显有别于其他强度与其相当的谱峰, 似乎是 2 个或多个波数相近的谱峰的重叠. Pratt 等^[20]在 1NP 的转动分辨荧光激发谱中观测到处于 410.5 和 414.9 cm^{-1} 的两个振动带. 而我们的理论计算结果也恰好显示存在波数分别为 441 和 449 cm^{-1} 的 $\nu_{34}(a')$ 和 $\nu_{33}(a')$ 两个波数极为靠近的振动模. 可见, 处于 411 cm^{-1} 宽峰实际上是 411 和 415 cm^{-1} 两个振动带的叠加.

2.3 *cis*-和 *trans*-1NP 基态能量、第一激发能及电离能的计算

Knee 等^[15]从实验中得出, 在基态时 *cis* 异构体的能量高于 *trans* 异构体大约 $(220\pm50)\text{ cm}^{-1}$, 即从它们在室温下各自 $(0-0)$ 带吸收谱的相对强度之比, 反推知二者之间存在这样的能量差. 我们应用密度泛函理论方法, 在 6-31+g(d) 基组水平上优化得到 *cis* 和 *trans* 异构体的最低能量构型. 对其进行频率分析, 得出 *cis* 和 *trans* 异构体在 S_0 态考虑振动零点能修正后的能量分别是 -1.01173077×10^8 和 $-1.01173516\times10^8\text{ cm}^{-1}$, 见表 2. 由此得出 *cis* 高出 *trans* 异构体 439 cm^{-1} , 大约是实验值的二倍. 在 S_0 态的几何构型基础上, 用同样理论方法和相同基组水平, 对 *cis*

表 1 R2PI 实验和 *ab initio* 计算所得 *trans*-1NP 在电子激发态 S_1 的振动模及标识

Table 1 Results of R2PI experiment and *ab initio* calculation for vibrational modes of *trans*-1NP in excited state S_1

Symmetry	Energy shift (cm^{-1})			Assignment**
	expt.	Ref.[7]	calc.*	
	0(31456)			
a''	207	209	126	$51_0^2, \phi(\text{CC})$
a'	274	275	265	$35_0^1, \beta(\text{CC})$
a'	411	411	441	$34_0^1, \beta(\text{CC})$
a'	415		449	$33_0^1, \beta(\text{CC})$
a''	432		210	$49_0^0, \gamma(\text{OH})$
a'	452	454	497	$32_0^1, \beta(\text{CC})$
a'	489	492	534	$31_0^1, \beta(\text{CC})$
a''	505		541	$44_0^1, \phi(\text{CH})$
a'	546	546		$35_0^2, \beta(\text{CC})$
a''	634		315	$47_0^2, \phi(\text{CC})$
a'	667	666	665	$30_0^1, \nu(\text{CC})$
a'	682		687	$29_0^1, \alpha(\text{CCC})$
a'	707	707	791	$28_0^1, \alpha(\text{CCC})$
a'	715	716	865	$27_0^1, \alpha(\text{CCC})$
a'	823			$35_0^3, \beta(\text{CC})$
	840			unidentified
a''	863		824	$38_0^1, \gamma(\text{CH})$
a'	905			$32_0^2, \beta(\text{CC})$
a''	938		918	$37_0^1, \alpha(\text{CCC})$
a'	951		933	$26_0^1, \alpha(\text{CCH})$
a''	957		944	$36_0^1, \gamma(\text{CH})$
a'	1010		1000	$25_0^1, \alpha(\text{CCH})$
a'	1048		1026	$24_0^1, \alpha(\text{CCH})$
a'	1073			$35_0^4, \beta(\text{CC})$
a'	1097		1082	$23_0^1, \alpha(\text{CCH})$
a'	1116		1123	$22_0^1, \alpha(\text{CCH})$

* Calculated at the CIS/6-31+G(d) level and frequencies are corrected by factor 0.9. ** the notation ϕ, ν, α, β and γ denote nonplanar torsional modes, bond stretching, angle deformation, in-plane bending, and out-of-plane bending, respectively.

表 2 *cis*-和 *trans*-1NP 中性基态(S_0)和阳离子基态(D_0)能量、电离能(I.P.)和激发能的理论计算

Table 2 Calculated results for the energies of *cis*- and *trans*-1NP in their neutral ground states S_0 and in the cationic ground states D_0 , the ionization energies (I.P.), and the first spin-allowed exciting energies of $S_1 \leftarrow S_0$ transition

	Energy (cm^{-1})		$(E_{cis}-E_{trans})/\text{cm}^{-1}$	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	calc.	expt. ^[15]
I.P.	60352	59935	417	281
$S_1 \leftarrow S_0^*$	32227	33443	-1216	-274
D_0^{**}	-1.01112721×10^8	-1.01113577×10^8	856	495
S_0^{**}	-1.01173077×10^8	-1.01173516×10^8	439	220

* calculated with time-dependent (TD) DFT method at the 6-31+g(d) level; **calculated at the B3LYP/6-31+G(d) level

和 *trans* 在离子态的构型进行优化和频率分析, 得到离子基态 D_0 的能量分别是 -1.01112721×10^8 和 $-1.01113577 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$. 与 S_0 态的能量比较, 可得出 *cis* 和 *trans* 异构体的电离能分别是 60352 和 59935 cm^{-1} . 另外, 应用 TDDFT 方法, 对 *cis* 和 *trans* 异构体的自旋允许第一激发能进行计算, 得出 *cis* 和 *trans* 异构体的激发能分别是 32227 和 33443 cm^{-1} , 即 *cis* 异构体的激发能低于 *trans* 异构体的激发能 1216 cm^{-1} . 综合这些计算结果, 可见, *cis* 异构体的激发能低于 *trans* 异构体, 但电离能却高于 *trans* 异构体, 这与实验得出的结论^[15]完全一致.

3 结 论

1NP 存在 *cis* 和 *trans* 两种旋转异构体. 在脉冲超声分子束条件下, 1NP 在 305–322 nm 的紫外共振双光子电离谱显示, 仅存在对应 *trans* 异构体的 $S_1(A') \leftarrow S_0(A')$ 电子跃迁, 没有观测到 *cis* 异构体的光谱. *Ab initio* 理论计算表明, *cis* 和 *trans* 异构体在基态和第一电子激发态均为平面分子, 属 C_s 点群. *cis* 异构体在电子基态的能量高于 *trans* 异构体, 但 $S_1 \leftarrow S_0$ 电子激发能却低于 *trans* 异构体. *cis* 异构体共振电离光谱的消失, 意味着分子束超声冷却的效果使得 *cis* 异构体的布居数远小于 *trans* 异构体. *trans* 异构体共振电离谱中出现的振动带, 主要是对称性为 a' 的平面内振动模.

References

- 1 Weller, A. Z. *Elektrochem*, **1952**, **56**: 662
- 2 Knochenmuss, R.; Karbach, V.; Wickleder, C.; Graf, S.; Leutwyler, S. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 1935
- 3 Henseler, D.; Tanner, C.; Frey, H. M.; Leutwyler, S. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **115**: 4055
- 4 Wickleder, C.; Henseler, D.; Leutwyler, S. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **116**: 1850
- 5 Brahmia, O.; Richard, C. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, **4**: 454
- 6 Saeki, M.; Ishiuchi, S.; Isakai, M.; Fujii, M. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 1001
- 7 Ireland, J. F.; Wyatt, P. A. H. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1967**, **12**: 131
- 8 Hollas, J. M.; Thakur, S. N. *Mol. Phys.*, **1974**, **27**: 1001
- 9 Hollas, J. M.; Khailipour, E. *J. Mol. Spectrosc.*, **1979**, **77**: 124
- 10 Cheshnovsky, O.; Leutwyler, S. *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, **121**: 1
- 11 Cheshnovsky, O.; Leutwyler, S. *J. Chem. Phys.*, **1988**, **88**: 4127
- 12 Hollas, J. M.; Bin, H.; Mohd, Z. *J. Mol. Spectrosc.*, **1988**, **127**: 497
- 13 Hassan, K. H.; Hollas, J. M. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, **157**: 183
- 14 Hassan, K. H.; Hollas, J. M. *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, **169**: 179
- 15 Lakshminarayan, C.; Smith, J. M.; Knee, J. L. *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, **182**: 656
- 16 Braun, J. E.; Neusser, H. J. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**: 10667
- 17 Foresman, J. B.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 135
- 18 Foresman, J. B.; Frisch, M. J. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. 2nd ed. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., 1996
- 19 Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **109**: 8218
- 20 Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **108**: 4439
- 21 Tzeng, W. B.; Lin, J. L. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**: 8612
- 22 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03, Revision B.01. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., 2003
- 23 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**: 785
- 24 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648
- 25 Ito, M.; Ebata, T.; Mikami, N. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1988**, **39**: 123
- 26 Johnson, J. R.; Jordan, K. D.; Plusquellic, D. F.; Pratt, D. W. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **93**: 2258
- 27 Suzuki, S.; Fujii, T.; Baba, H. *J. Mol. Spectrosc.*, **1973**, **47**: 243
- 28 Humphrey, S. J.; Pratt, D. W. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, **257**: 169