



Nghiên cứu lý thuyết động học phản ứng giữa etanol với gốc tự do formyl A theoretical study on the kinetics for ethanol reaction with formyl radical

Nguyễn Trọng Nghĩa^{1*}, Nguyễn Đức Trung¹, Trần Thị Thoa², Phan Thị Thùy³

¹ Viện Kỹ thuật Hóa học – Trường ĐHBK Hà Nội

² Khoa Hóa học – Trường ĐHSP Hà Nội

³ Viện sư phạm tự nhiên – Trường đại học Vinh

*Email: ngghia.nguyentrong@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 09/8/2021

Accepted: 20/9/2021

Published: 24/9/2021

Keywords:

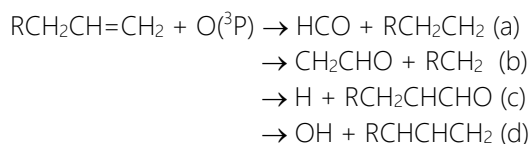
Reaction mechanism, formyl radical (HCO), ethanol (C₂H₅OH), PES

ABSTRACT

C₂H₅OH is one of important renewable fuels. The mechanism for the C₂H₅OH + HCO reaction has been investigated by a potential energy surface calculation at the B3LYP/aug-cc-pVTZ (optimization) and CCSD(T)/cc-pVTZ (single-point) levels. Our results show that the HCO free radical can abstract the H atoms in the OH group giving CH₃CH₂O + CH₂O or in the CH₂ group giving CH₃CHOH + CH₂O. The rate constant results by TST calculations considering tunneling corrections show that the second pathway is dominate in all the calculation temperature range of 300-2000K.

Giới thiệu chung

Gốc tự do formyl (HCO) là một trạng thái trung gian quan trọng trong phản ứng hóa học và quang hóa học của andehit trong pha khí liên quan đến sự oxi hóa các hệ hydrocarbon, ancol, ...[1-3]. Ví dụ, trong quá trình oxi hóa các anken, HCO được hình thành do phản ứng với nguyên tử oxi có trong hỗn hợp cháy theo sơ đồ sau [1]:



Với R là H hoặc gốc hydrocarbon. Đối với phản ứng C₂H₄ + O(³P), đường phản ứng tạo thành HCO chiếm ưu thế với tỉ số 0,71 ± 0,06 trong số trong số các đường sản phẩm cho thấy gốc formyl là sản phẩm chính. Cheskis, Scherer và Rakestraw [4,5] cũng đã xác

định được gốc HCO trong ngọn lửa cháy của các hydrocarbon no như CH₄ – O₂ sử dụng các kỹ thuật thực nghiệm khác nhau. Phản ứng của HCO với nhiều tác nhân trong hệ cháy như O₂, NO₂, anken đã được nghiên cứu [6,7]. Ví dụ, Lesclaux và cộng sự [6] đã sử dụng kỹ thuật hấp thụ cộng hưởng laser quang phân xác định được năng lượng hoạt hóa của phản ứng giữa HCO và các anken C_nH_{2n} (n = 2-4) trong khoảng 5.4 ± 0.20 đến 6.25 ± 0.26. Các tác giả cũng đã sử dụng hóa học tính toán để làm rõ cơ chế của các phản ứng này. Kết quả tính toán phù hợp với thực nghiệm và cho thấy gốc HCO ưu tiên cộng vào liên kết bội C=C với hàng rào năng lượng khoảng 6,1 kCal/mol, trong khi phản ứng tách H (tạo thành C_nH_{2n+1} + CO) có hàng rào năng lượng cao hơn nhiều, khoảng 19,1 kCal/mol.

Bên cạnh đó, etanol (C₂H₅OH) là một nhiên liệu tái tạo quan trọng, được sử dụng rộng rãi như một nhiên liệu thay thế giúp giảm phát thải hydrocarbon từ các phương tiện giao thông [8]. Etanol có thể được pha

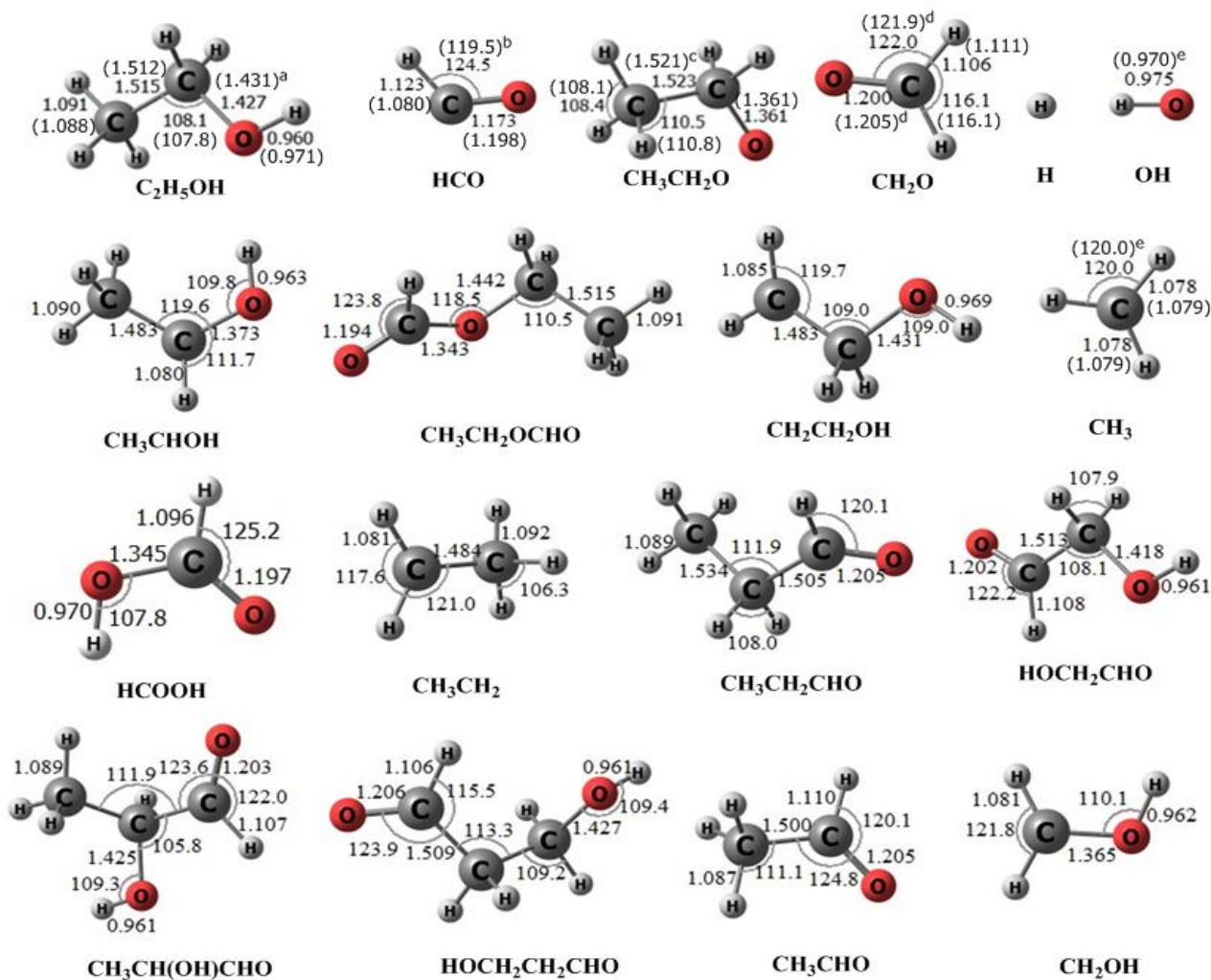
trộn với xăng và sử dụng trực tiếp trong động cơ dưới dạng xăng E5, E10, ... Phản ứng của C_2H_5OH với các nguyên tử và các gốc tự do khác nhau trong khí cháy như OH, H, CH_3 , ... cũng đã được nghiên cứu [9-11]. Trong đó, cơ chế phản ứng của etanol khá đa dạng, gồm: phản ứng chèn, tách H, ... Tuy nhiên, cơ chế và động học phản ứng giữa C_2H_5OH với HCO vẫn chưa được làm sáng tỏ.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng thiết lập bề mặt thế năng cho phản ứng $C_2H_5OH + HCO$ ở mức tính học lượng tử cao là CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ. Từ đó, tính hằng số tốc độ phản ứng cho các đường phản ứng chính và tỉ số sản phẩm. Những kết quả này có thể cung cấp những dữ liệu định lượng cho các nghiên cứu thực nghiệm hoặc mô phỏng phản ứng trong tương lai.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Cấu trúc hình học của HCO và C_2H_5OH ; các trạng thái chuyển tiếp và các sản phẩm được tối ưu hóa ở mức B3LYP/aug-cc-pVTZ [12]. Để xác định độ tin cậy của kết quả, chúng tôi đã so sánh các giá trị tính toán với giá trị thực nghiệm có sẵn từ tài liệu tham khảo (xem phần kết quả và thảo luận). Từ cấu trúc hình học tối ưu được, năng lượng của mỗi cấu tử trên bề mặt thế năng (PES) được tính ở mức cao hơn, CCSD(T)/cc-pVTZ [13].

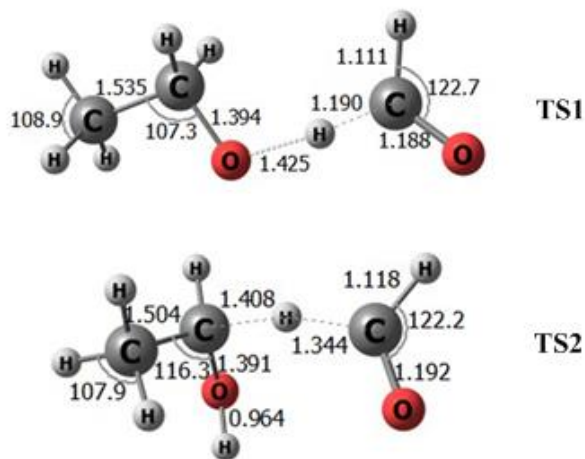
Năng lượng tương quan mỗi cấu tử trong PES được tính dựa vào năng lượng của cấu tử đó và chất phản ứng như sau: $\Delta E_x = E_x - (E_{HCO} + E_{C_2H_5OH})$. Mỗi điểm dừng trên PES được xác định là trạng thái chuyển tiếp dựa vào số tần số ảo thu được và được xác nhận bằng kết quả tính tọa độ nội phản ứng (IRC) ở cùng mức B3LYP/aug-cc-pVTZ. Năng lượng của trạng thái được tính bằng tổng năng lượng theo CCSD(T)/cc-pVTZ và năng lượng ZPE ở trên. Các tính toán ab initio được thực hiện bằng chương trình GAUSSIAN 09 [14].



Hình 1: Cấu trúc hình học các chất phản ứng và sản phẩm tính ở mức B3LYP/aug-cc-pVTZ. ^{a-e}Các giá trị thực nghiệm trong ngoặc từ tài liệu tham khảo [18-22]. Độ dài liên kết đơn vị Angstrom (Å), góc liên kết đơn vị độ (°)

Từ PES thiết lập ở mức CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ, và các thông số phân tử ở mức B3LYP/aug-cc-pVTZ, chúng tôi tính hằng số tốc độ cho từng đường phản ứng và hằng số tốc độ phản ứng chung theo lý thuyết trạng thái chuyển tiếp (TST) [15] có tính tới sự hiệu chỉnh đường hầm theo Eckart [16] cho tất cả các đường phản ứng. Các tính toán động hóa học được thực hiện bằng phần mềm Multiwell [17].

Kết quả và thảo luận



Hình 2: Cấu trúc hình học trạng thái chuyển tiếp TS1 và TS2 tính ở mức B3LYP/aug-cc-pVTZ. Độ dài liên kết đơn vị Angstrom (Å), góc liên kết đơn vị độ (°).

Trước tiên, chúng tôi tiến hành tối ưu cấu trúc HCO, C₂H₅OH và các sản phẩm ở mức B3LYP/aug-cc-pVTZ và so sánh với các giá trị thực nghiệm có sẵn [18-22]. Kết quả được trình bày ở hình 1 cho thấy sự phù hợp tốt giữa các giá trị tính ở mức B3LYP/aug-cc-pVTZ với các giá trị thực nghiệm. Đối với gốc tự do OH, độ dài liên kết tính ở mức B3LYP/aug-cc-pVTZ là 0,975Å phù hợp tốt với giá trị thực nghiệm là 0,970Å bởi Huber và cộng sự [23]. Tương tự, tần số dao động và hằng số

quay của C₂H₅OH và HCO dùng để tính hằng số tốc độ phản ứng được tính ở mức B3LYP/aug-cc-pVTZ cũng phù hợp với các giá trị thực nghiệm có sẵn (xem bảng 1). Như vậy qua các so sánh trên cho thấy việc sử dụng phương pháp DFT-B3LYP kết hợp với bộ hàm cơ sở aug-cc-pVTZ để tối ưu cấu trúc và tính thông số phân tử là phù hợp. Dựa vào kết quả tính toán chúng tôi thiết lập được sơ đồ bề mặt thế năng của phản ứng ở hình 3. Trong đó, kí hiệu TS_{*i*} (*i* = 1,2,3,...) là các trạng thái chuyển tiếp và PR_{*i*} (*i* = 1,2,3,...) là các sản phẩm tương ứng.

PES của phản ứng

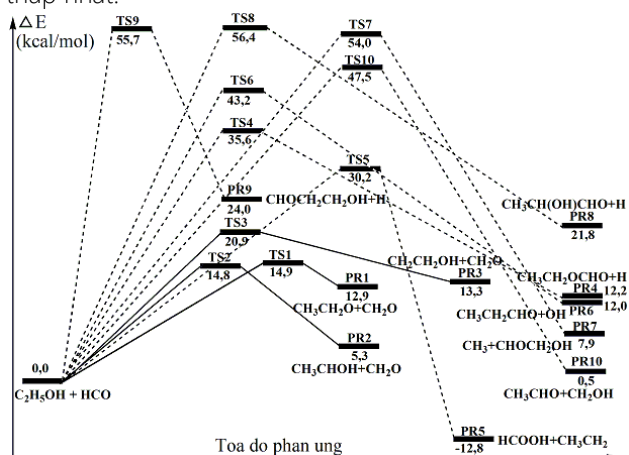
Các đường phản ứng tạo thành PR1 (CH₃CH₂O + CH₂O), PR2 (CH₃CHOH + CH₂O), PR3 (CH₂CH₂OH + CH₂O)

Các cặp sản phẩm này có thể được hình thành khi gốc tự do HCO tấn công và tách các nguyên tử H trong các nhóm OH, CH₂, CH₃ thông qua các trạng thái chuyển tiếp TS1, TS2 và TS3, tương ứng. Năng lượng tương quan của ba trạng thái chuyển tiếp này tính tại mức lý thuyết CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ lần lượt là 14,9 kcal/mol, 14,8 kcal/mol và 20,9 kcal/mol. Như vậy, hàng rào năng lượng ở TS1 và TS2 ứng với sự tách H ở vị trí o-H và α-H là tương đương và thấp hơn khoảng 6 kcal/mol so với tách ở vị trí của TS3 ứng với sự tách ở vị trí β-H. Do đó, thứ tự ưu tiên phản ứng tách H ở các vị trí giảm dần như sau: o-H, α-H > β-H. Kết quả này của chúng tôi phù hợp với kết quả nghiên cứu phản ứng giữa gốc CH₃ với C₂H₅OH được báo cáo bởi Xu và cộng sự [9]; trong đó các hàng rào năng lượng tương ứng lần lượt là 12,0 kcal/mol, 13,2 kcal/mol và 16,0 kcal/mol tính ở mức G2M. Trạng thái chuyển tiếp TS1, TS2 và TS3 có tần số ảo duy nhất 390*i*, 1695*i* và 1508*i* ứng với sự chuyển nguyên tử H từ nhóm OH, CH₂ và CH₃ trong C₂H₅OH sang CH trong HCO.

Bảng 1: So sánh tần số dao động (cm⁻¹) và hằng số quay (GHZ) tính theo B3LYP/aug-cc-pVTZ với các giá trị thực nghiệm (trong ngoặc đơn) từ tài liệu tham khảo [18-21].

Cấu tử	Hằng số quay (GHZ)	Tần số (cm-1)
C ₂ H ₅ OH	35,30686; 9,32723; 8,12616 (34,01581; 9,18864; 8,09998)	222 (200), 264 (251), 404 (417), 796 (812), 867 (888), 998 (1028), 1063 (1091), 1142 (1161), 1227 (1256), 1260 (1275), 1362 (1371), 1402 (1412), 1438 (1446), 1455 (1464), 1480 (1490), 2893 (2900), 2915 (2910), 2944 (2939), 3006 (2984), 3011 (2991), 3714 (3653)
HCO	723,04080; 45,03061; 42,39055 (670,48583; 44,80098; 41,99493)	1069 (1081), 1872 (1868), 2576 (2434)

Giá trị $\langle S^2 \rangle$ đối với TS1-TS3 xấp xỉ 0,76 tính ở mức B3LYP/aug-cc-pVTZ cho thấy độ nhiễm spin không đáng kể. Đối với TS1, độ dài liên kết O-H đang đứt gãy trong C_2H_5OH và C-H đang hình thành với gốc HCO lần lượt là 1,425Å và 1,190Å phù hợp với kết quả về độ dài liên kết trong phản ứng $CH_3 + C_2H_5OH$ của Xu và cộng sự [9]. Tương tự, cấu trúc hình học của TS2 và TS3 phù hợp với các trạng thái chuyển tiếp tương ứng trong nghiên cứu của Xu cùng cộng sự [9]. Bề mặt thế năng của phản ứng ở hình 3 cho thấy đây là ba đường phản ứng thuận lợi nhất do có hàng rào năng lượng thấp nhất.



Hình 3: Bề mặt thế năng phản ứng $C_2H_5OH + HCO$ được tính ở mức CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ; năng lượng đơn vị kCal/mol

Các đường phản ứng tạo thành PR4 ($CH_3CH_2OCHO + H$), PR5 ($HCOOH + CH_3CH_2$), PR6 ($CH_3CH_2CHO + OH$), PR7 ($CH_3 + CHOCH_2OH$), PR8 ($CH_3CH(OH)CHO + H$), PR9 ($CHOCH_2CH_2OH + H$) và PR10 ($CH_3CHO + CH_2OH$)

Các cặp sản phẩm này có thể được tạo thành khi gốc HCO thay thế nguyên tử H hoặc các nhóm nguyên tử OH, CH_3 , C_2H_5 trong phân tử C_2H_5OH thông qua các trạng thái chuyển tiếp từ TS4 đến TS10. Các trạng thái chuyển tiếp này đều có tần số ảo duy nhất ứng với phản ứng thay thế; cấu trúc hình học tối ưu được cũng cho thấy các liên kết đang hình thành hoặc bị phá vỡ dài hơn từ 26% đến 36% so với độ dài liên kết tương ứng trong các chất phản ứng và các sản phẩm tương ứng. Ví dụ, ở TS4 độ dài liên kết O-H đang đứt gãy là 1,211Å cao hơn khoảng 26% so với liên kết O-H trong C_2H_5OH ban đầu (0,960Å). Hàng rào năng lượng ứng với các trạng thái chuyển tiếp từ TS4 đến TS10 trong khoảng từ 30,2 kcal/mol ở TS5 đến 56,8 kcal/mol ở TS8 (xem hình 3); các giá trị này lớn hơn khoảng 15 – 50 kcal/mol so với giá trị ở TS1 và TS2 ứng với phản ứng tách H đã phân tích ở trên. Do đó, các đường phản ứng thay thế này khó xảy ra và nên được bỏ qua

trong phản ứng giữa HCO với C_2H_5OH . Kết quả này phù hợp với nghiên cứu phản ứng trước đó giữa gốc CH_3 với C_2H_5OH của Xu và cộng sự [9].

Thông số nhiệt động

Từ các giá trị thông số nhiệt động tính được đối với chất phản ứng và mỗi sản phẩm phản ứng, chúng tôi xác định được các giá trị nhiệt phản ứng (ΔH°_{298} , kCal/mol), biến thiên năng lượng Gibbs (ΔG°_{298} , kCal/mol) và biến thiên entropi (ΔS°_{298} , Cal/mol.K) đối với mỗi đường phản ứng ở 1atm, 298K theo CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ. Kết quả được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2: Thông số nhiệt động ΔH°_{298} , ΔG°_{298} và ΔS°_{298} của phản ứng. Các giá trị trong ngoặc từ thực nghiệm có sẵn [21-25]

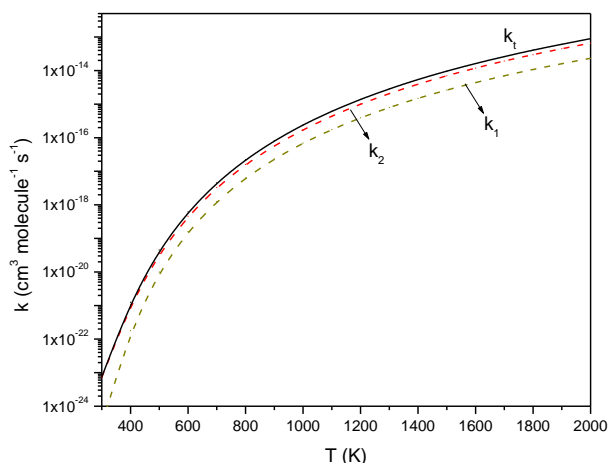
Sản phẩm	ΔH°_{298} (kCal/mol)	ΔG°_{298} (kCal/mol)	ΔS°_{298} (Cal/mol.K)
PR1	15,5 (14,8)	14,6	2,70
PR2	7,1	7,1	0,04
PR3	8,6	12,7	-13,69
PR4	14,6	14,0	1,94
PR5	-11,4	-12,1	2,51
PR6	10,4 (10,2)	11,9	-4,86
PR7	8,7	8,1	2,01
PR8	16,7	20,6	-13,28
PR9	19,4	23,1	-12,52
PR10	3,0 (1,2)	2,4	1,92

Bảng 2 cho thấy, nhiệt phản ứng tính được ở 298K phù hợp tốt với các giá trị thực nghiệm. Ví dụ, đối với PR1 ($CH_3CH_2O + CH_2O$), giá trị nhiệt phản ứng tính được ở 298K là 15,5kCal/mol trong khi giá trị từ thực nghiệm dựa trên nhiệt hình thành thực nghiệm có sẵn từ các tài liệu tham khảo [21-25] ở là 14,8kCal/mol với sự sai lệch chỉ khoảng 0,7kCal/mol. Kết quả tính thông số nhiệt động cũng cho thấy trong số ba đường phản ứng có năng lượng thấp, đường phản ứng tạo thành PR3 ($CH_2CH_2OH + CH_2O$) có ΔG°_{298} dương, ΔS°_{298} âm nên không thuận lợi về mặt nhiệt động học. Trong khi đó, hai đường phản ứng tạo thành PR1 ($CH_3CH_2O + CH_2O$) và PR2 ($CH_3CHOH + CH_2O$) đều có biến thiên entropi dương nên phản ứng thuận lợi về mặt nhiệt động học khi xảy ra ở nhiệt độ cao. Do đó, trong tính toán hằng số tốc độ phản ứng và tỉ số nhánh sản

phẩm, chúng tôi chỉ thực hiện đối với hai đường phản ứng tạo thành PR1 và PR2.

Hằng số tốc độ phản ứng

Như đã phân tích ở trên, chúng tôi tính hằng số tốc độ cho hai đường phản ứng tạo thành PR1 (k_1) và PR2 (k_2) theo lý thuyết TST có xét đến hiệu chỉnh đường hầm trong khoảng nhiệt độ rộng, từ 300K đến 2000K. Từ đó, hằng số tốc độ tổng của phản ứng được tính như sau: $k_t = k_1 + k_2$. Kết quả được trình bày trên hình 4, tỉ số nhánh sản phẩm trên hình 5.

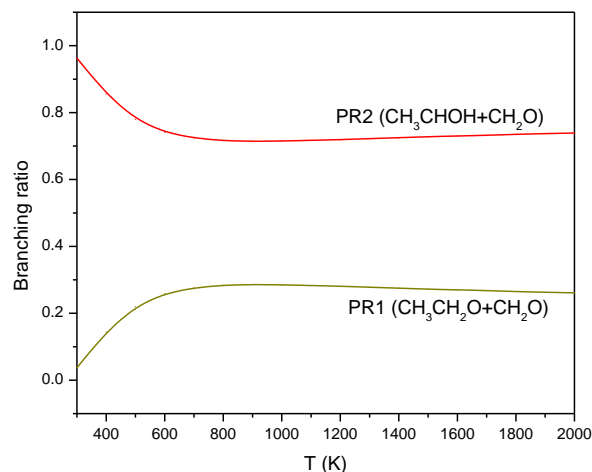


Hình 4: Hằng số tốc độ của phản ứng

Kết quả tính toán ở hình 4 cho thấy các hằng số tốc độ k_1 , k_2 và k_t đều phụ thuộc dương mạnh vào nhiệt độ. Điều này phù hợp với hàng rào năng lượng dương ở TS1 (14,9 kCal/mol) và TS2 (14,8 kCal/mol) của các đường phản ứng như đã phân tích ở trên. Ví dụ, k_1 có giá trị là $2,77 \times 10^{-25}$ ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$) và tăng lên $2,33 \times 10^{-14}$ ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$) ở 2000K. Về ảnh hưởng của hiệu ứng đường hầm, kết quả tính toán cho thấy k_1 ít bị ảnh hưởng so với k_2 . Ví dụ, ở 1500K hiệu ứng đường hầm chỉ làm tăng k_1 lên khoảng 0,5% trong khi làm tăng k_2 lên đến khoảng 14%.

Hình 4 và 5 cho thấy hằng số tốc độ k_2 lớn hơn k_1 trong toàn bộ khoảng nhiệt độ tính toán 300-2000K cho thấy sản phẩm PR2 luôn luôn ưu tiên hơn so với PR1. Do đó, tỉ số nhánh sản phẩm PR2 lớn hơn PR1 trong toàn bộ khoảng nhiệt độ nghiên cứu (xem hình 5). Ví dụ, ở 2000K, tỉ số PR1 và PR2 lần lượt là 0,26 và 0,74. Nói cách khác, trong phản ứng của $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ với gốc HCO, phản ứng tách α -H luôn ưu tiên so với o-H. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu trước đó của Xu và cộng sự về phản ứng $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [9] cũng như Xu và Lin về $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [10]. Cho đến nay, chưa có dữ liệu thực nghiệm về hằng số tốc độ

phản ứng giữa HCO với $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Tuy nhiên, so với hằng số tốc độ phản ứng của $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ với các gốc CH_3 , OH thì hằng số tốc độ phản ứng với HCO nhỏ hơn khoảng 2 đến 3 bậc trong khoảng nhiệt độ 1500-2000K, phù hợp với hàng rào năng lượng cao hơn trong phản ứng $\text{HCO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ so với các phản ứng $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [9] và $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [10].



Hình 5: Tỉ số nhánh sản phẩm.

Kết luận

Nghiên cứu lý thuyết về cơ chế và động học phản ứng giữa gốc tự do HCO với $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ đã được thực hiện ở mức CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ. Kết quả tính hóa học lượng tử cho thấy hai đường phản ứng chính tạo thành các sản phẩm PR1 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$), PR2 ($\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{CH}_2\text{O}$) liên quan đến phản ứng tách H ở các vị trí o-H và α -H. Hai đường phản ứng này có các hàng rào năng lượng lần lượt là 14,9kCal/mol và 14,8kCal/mol. Các thông số cấu trúc phân tử và nhiệt phản ứng phù hợp tốt với các giá trị thực nghiệm có sẵn. Kết quả tính động học cho thấy phản ứng tách α -H tạo thành sản phẩm PR2 ưu tiên hơn phản ứng tách o-H tạo thành PR1 trong toàn bộ khoảng nhiệt độ 300-2000K.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.06-2018.33.

Tài liệu tham khảo

1. Z. Min, T.H. Wong, R. Quandt, and R. Bersohn, J. Phys. Chem. A 1999, 103, 10451-10453. <https://doi.org/10.1021/jp992198j>

<https://doi.org/10.51316/jca.2022.006>

2. H. Su, S. Zhao, K. Liu, and T. Xiang, *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 9600-9605.
<https://doi.org/10.1021/jp073993x>
3. L.N. Krasnoperov, E.N. Chesnokov, H. Stark, A.R. Ravishankara, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005) 935–943.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.223>
4. S. Cheskis, *J. Chem. Phys.* 102 (1995), 1851-1854.
<https://doi.org/10.1063/1.468713>
5. J.J. Scherer, D.J. Rakestraw, *Chem. Phys. Lett.* 265 (1997), 169-176.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(96\)01403-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(96)01403-0)
6. R. Lesclaux, P. Rousse, B. Veyret, and C. Pouchant, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3872-3879.
<https://doi.org/10.1021/ja00274a002>
7. R.S. Timonen, E. Ratajczak, D. Gutman, *J. Phys. Chem. A*, 92 (1988), 651.
<https://doi.org/10.1021/j100314a017>
8. A.E. Farrell, R.J. Plevin, B. Turner, A.D. Jones, M. O'Hare, D.M. Kammen, *Science*, 311 (2006), 506.
<https://doi.org/10.1126/science.1121416>
9. Z.F. Xu, J. Park, M.C. Lin, *J. Chem. Phys.*, 120 (2004), 6593.
<https://doi.org/10.1063/1.1650832>
10. S.C. Xu, M.C. Lin, *Proceed. Combust. Institut.*, 31 (2007), 159.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.132>
11. J. Park, Z.F. Xu and M.C. Lin, *J. Chem. Phys.*, 118 (2003), 9990-96.
<https://doi.org/10.1063/1.1573182>
12. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993), 5648.
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
13. G.D. Purvis III, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 76 (1982), 1910-1918.
<https://doi.org/10.1063/1.443164>
14. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2009.
15. H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 107 (1935), 3.
<https://doi.org/10.1063/1.1749604>
16. C. Eckart, *Phys. Rev.* 35 (1930), 1303-1309.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.1303>
17. J.R. Barker, N.F. Ortiz, J.M. Preses, L.L. Lohr, A. Maranzana, P.J. Stimac, T.L. Nguyen, T.J.D. Kumar, *MultiWell Programe Suite User Manual*, v. 2014.1; University of Michigan, US, 2014.
18. S. Coussan, Y. Bouteiller, J.P. Perchard and W.Q. Zheng, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998), 5789-5793.
<https://doi.org/10.1021/jp9805961>
19. R.K. Kakar, C.R. Quade, *J. Chem. Phys.* 72(1980), 4300.
<https://doi.org/10.1063/1.439723>
20. G. Herzberg, *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, Van Nostrand, New York, 1966.
21. M.E. Jacox, *Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 3 (1994).
<https://webbook.nist.gov/chemistry/>
22. J.R. Durig, W.E. Bucy, C.J. Wurrey, L.A. Carreira, *J. Phys. Chem.* 79(1975) 988.
<https://doi.org/10.1021/j100577a009>
23. K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co., 1979.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2>
24. L.V. Gurvich, I.V. Veyts, C.B. Alcock, *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, Fourth Edition, Hemisphere Pub. Co., New York, 1989.
25. K. Kuchitsu (ed.), L. Bornstein: *Group II: Molecules and Radicals Volume 23: Structure Data for Free Polyatomic Molecules*. Springer. Berlin. 1995.