

# CH( $X^2\Pi$ ) + N<sub>2</sub>O 的反应机理研究\*

刘云珍, 胡长进, 黄存顺, 陈 旻, 陈从香\*\*

(中国科学院选键化学开放实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

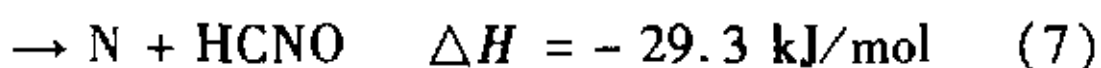
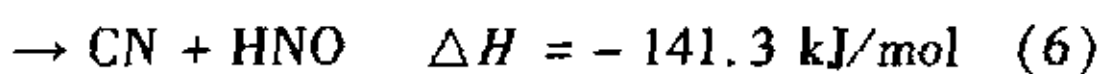
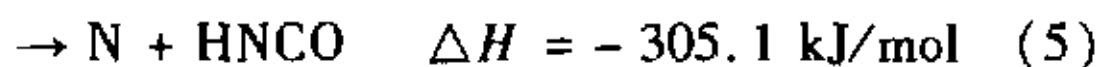
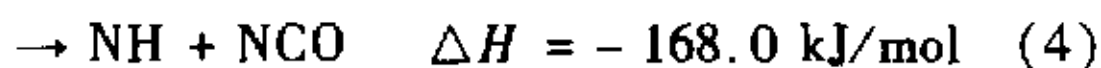
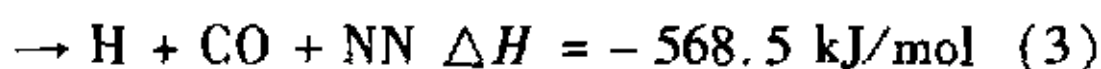
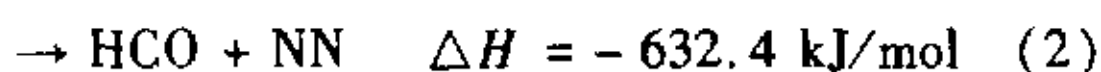
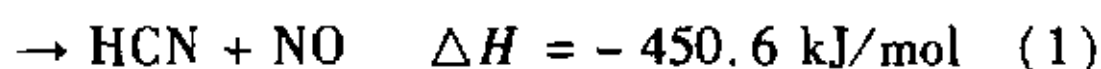
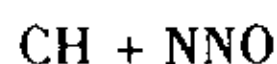
**摘要:** 在 G2(B3LYP/MP2/CC) 理论水平上研究了 CH( $X^2\Pi$ ) 自由基与氧化二氮(NNO) 分子的反应. 计算了反应体系的最低二重态势能面上各驻点的构型参数、振动频率和能量, 揭示了此反应存在两种机理和六个通道. 其中 HC 和 NNO 复合, 生成中间体 HC(N)NO, 解离得到产物 HCN + NO, 这是最主要的通道之一; HC 插入 NO 键, 克服 38.9 kJ/mol 的势垒, 产生富能的中间体 HC(O)NN, 预测了五个反应通道, 其中主要反应通道为: NN + HCO.

**关键词:** CH 自由基; N<sub>2</sub>O 过度态; 密度泛函理论

**中图分类号:** O641.121 **文献标识码:** A

## 1 引言

近来, 利用烃类化合物中的“重燃”减少含有 NO<sub>x</sub> 废气的排放受到了广泛的关注<sup>[1,2]</sup>, 特别是 CH 基团, 在氮氧化物的生成以及“重燃”过程中起着重要的作用<sup>[3]</sup>. 以前的动力学研究偏重于总速率常数的测量, 对产物的研究很少. CH + NO<sub>x</sub> 反应的速率常数已经有过广泛报道<sup>[4-10]</sup>, 其反应机理的理论研究也非常完全<sup>[11-14]</sup>. 对于 CH + N<sub>2</sub>O 的反应, Wagai 等提出了一系列在热力学上可能的反应通道<sup>[5]</sup>:



室温下这个反应的总包速率常数已经有实验数据报道<sup>[4,5,7,8]</sup>, 结果具有较好的一致性, 反应速率常数为  $6.9 \times 10^{-11} \sim 8.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}$ . Zabarnick 等给出了在 300 ~ 670 K 内速率常数  $k$  的温度依赖关系式<sup>[14]</sup>:

$$k = (1.59 \pm 0.17) \times 10^{-10} \exp \frac{-(500 \pm 45)}{T}$$

Becke 等报道了在 300 ~ 1300 K 速率常数的温度依赖关系式<sup>[4]</sup>:

$$k = (3.07 \pm 0.07) \times 10^{-10} \exp \frac{-(257 \pm 9.6)}{T}$$

这些研究结果在 500 K 以下彼此符合得较好, 但在更高的温度区出现了偏差. 在实验上对反应产物以及反应通道分支比的研究只有 Hovda 等的报道<sup>[15]</sup>, 他们测得了两个产物通道为: HCN + NO, 产率为 (72 ± 4)%; CO + H + N<sub>2</sub>, 产率为 (28 ± 4)%. 迄今为止, 我们还未发现关于此反应的理论研究.

本工作采用近年发展起来的密度泛函理论 (DFT), 对这一反应进行了系统的研究, 得到了反应势能面上的各物种的优化构型参数和能量, 并对可能的反应通道进行了计算和分析.

## 2 计算方法

采用非限制的 B3LYP 方法, 对反应物、产物、各种中间物和过渡态的构型进行了优化. 所谓 B3LYP, 即指 BECKE 的三参数非定域交换函数<sup>[16]</sup>和 Lee 等的非定域相关函数<sup>[17]</sup>, 是目前应用最为广泛的一种密度泛函理论 (DFT). 我们在 UB3LYP/6-31G(d) 水平上, 计算了各驻点的振动频率及零点能. 过渡态只

\* 国家自然科学基金项目 (10032050, 29973038)、中国科学院重大项目 (HH030301) 和国家重点基础研究专项基金 (G1999075304) 资助. \*\* 通讯联系人, E-mail: cxchen@ustc.edu.cn

收稿日期: 2001-09-12; 修回日期: 2002-02-06.

有一个虚频率,并用 IRC 计算确定了过渡态与反应物和产物的连接关系.

我们用 G2(B3LYP/MP2/CC)方法<sup>[18]</sup>计算相关能量,得到了势能面上各驻点的总能量  $E_0$ . 这是 Pople 等人提出的 G2 理论模型的一个变种. 与普通 G2 方法的区别在于:使用 B3LYP/6-31G(d)的构型及零点能(用因子 0.98 标定以消除系统误差);用 CCSD(T)/6-311G(d,p)取代了 QCISD(T)/6-311G(d,p). 计算总能量的公式为:

$$E_0[\text{G2(B3LYP/MP2/CC)}] = E[\text{CCSD(T)/6-311G(d,p)}] + E[\text{MP2/6-311+G(3df,2p)}] - E[\text{MP2/6-311G(d,p)}] + \text{HLC} + \text{ZEP}$$

其中,高级能量校正项为:

$$\text{HLC} = -0.00451n_\beta - 0.00019n_\alpha$$

$n_\beta$ 、 $n_\alpha$  分别为  $\beta$  和  $\alpha$  价电子数. 由于在此反应中用 MP2 方法计算的自旋污染较大,个别过渡态的能量计算出现误差,所以,我们又用 UB3LYP/6-311++G(3df,2p)计算了它的总能量,与 G2 方法进行了比较. 文中所提到的能量除了特别表明的以外,都是用 G2 方法计算的能量.

### 3 结果和讨论

各种反应物、产物、中间体平衡构型见图 1,各种过渡态平衡构型见图 2. 各物种的振动频率及转动惯量列于表 1. 两种理论水平下的相对能量列于表 2. 根据 G2(B3LYP/MP2/CC)能量绘制的势能剖面(图 3)较直观的反映了 CH + N<sub>2</sub>O 的反应机理.

#### 3.1 势能面特征及反应机理

3.1.1 插入反应 (1). CH + NNO → HC(O)NN (IM1): CH 自由基中的 C 原子插入 NO 键,经过过渡态 TS1 形成一非平面的中间物 IM1(HC(O)NN). TS1 的能量高出反应物 38.9 kJ/mol,将要形成的 CO 键和 CN 键分别为 1.802 和 2.030 Å,NO 键比 NNO 分子中的 NO 键拉长了 0.06 Å,可见 TS1 是一个反应物型的过渡态. 我们用 IRC 计算了此插入反应的入口势能曲线(见图 4),验证了 TS1 连接的产物一端确实是 IM1.

IM1 还存在另一种稳定构象,平面的 HC 键和 NN 键顺位的 IM2, IM2 的能量比 IM1 的能量还要低 7.1 kJ/mol. IM2 具有 C<sub>s</sub> 点群对称性(A'), 它的 CN 键、NN 键分别为 1.546 和 1.179 Å,可明显得知,

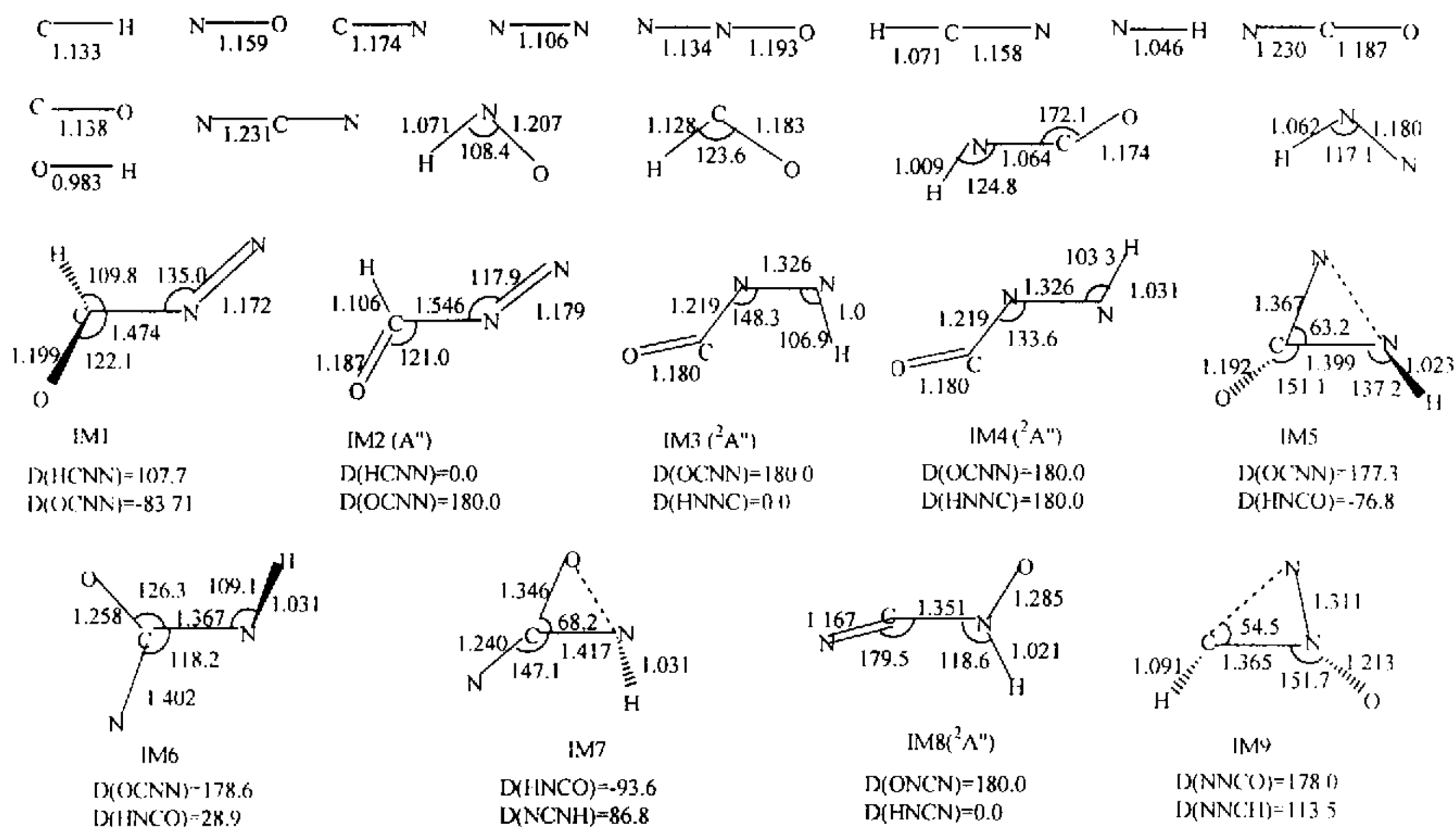


图 1 在 UB3LYP/6-31G(d) 水平上优化的各反应物,产物,中间物的构型(键长/Å;键角/(°)).

Fig. 1 Equilibrium geometries of reactants, products and intermediates, optimized at UB3LYP/6-31G(d) level (bond lengths/Å, angles/(°))

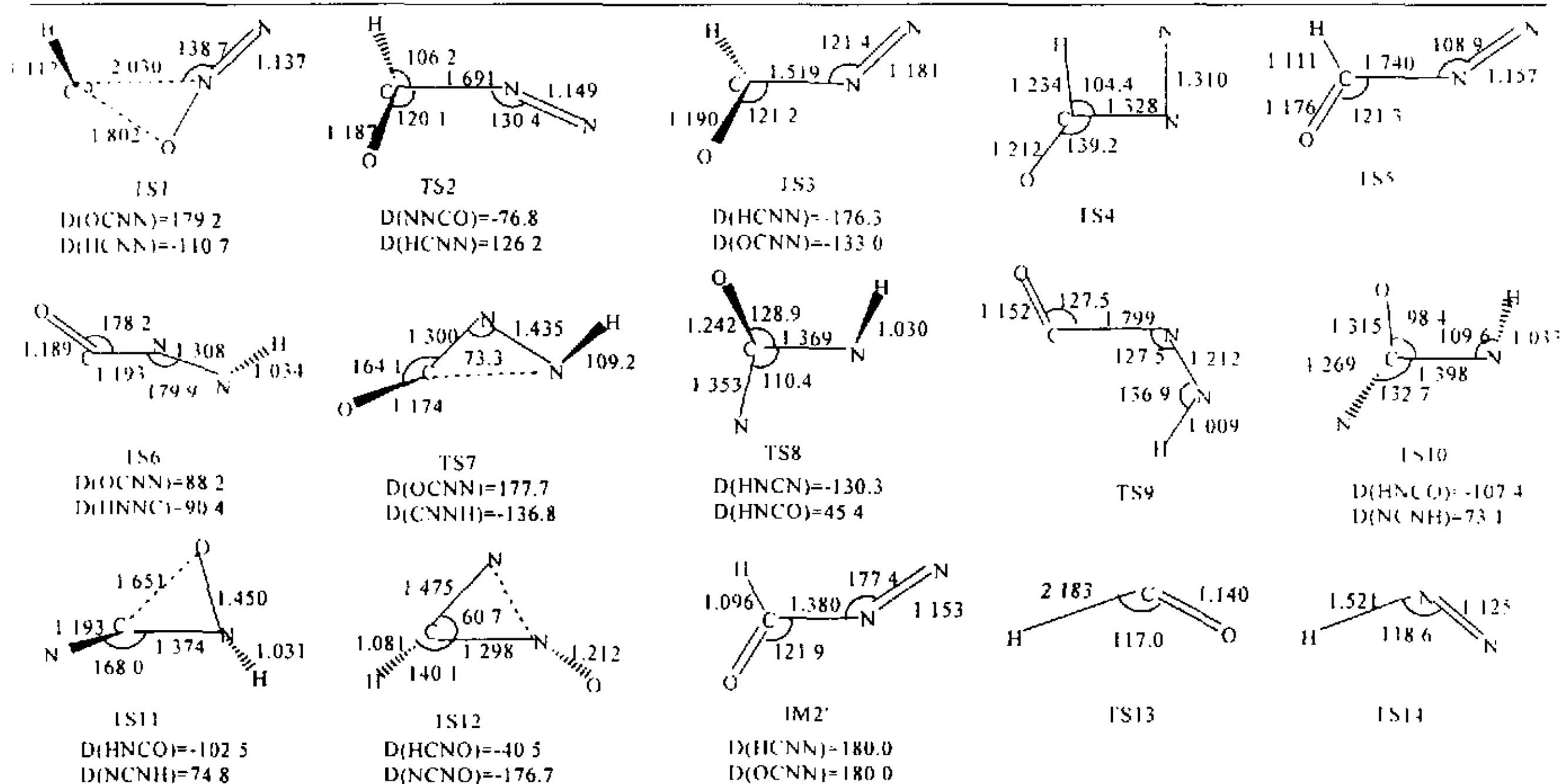


图2 在 UB3LYP/6-31G(d) 水平上优化的各过渡态的构型参数(键长/Å; 键角/°)。

Fig. 2 Equilibrium geometries of various transition states, optimized at the UB3LYP/6-31G(d) level (Bond lengths/Å, angles/°)

表1 在 UB3LYP/6-31G \* 水平上计算的各种物种的转动惯量( $I_a, I_b, I_c$ )和振动频率( $\text{cm}^{-1}$ )Table 1 Moments of inertia and frequencies( $\text{cm}^{-1}$ ) for various species at UB3LYP/6-31G(d) level

Species	$I_a, I_b, I_c/\text{amu}$	Vibrational frequencies/ $\text{cm}^{-1}$
CH	4.26	2801
NNO	144.74	604, 604, 1344, 2370
NO	35.80	1991
HCN	40.83	768, 768, 2210, 3479
CN	31.80	2161
HNO	3.29, 42.53, 45.82	1587, 1687, 2818
NN	30.56	2458
HCO	2.59, 40.61, 43.20	1131, 1947, 2661
NH( <sup>1</sup> Σ)	3.67	3275
NCO	155.80	481, 553, 1300, 1998
CO	31.70	2209
HNN	2.76, 39.16, 41.93	1145, 1892, 2776
HNCO	2.10, 164.78, 166.87	563, 611, 799, 1338, 2356, 3677
OH	3.27	3645
NCN	151.56	334, 531, 1306, 1865
IM1	39.23, 325.51, 350.37	139, 254, 503, 717, 974, 1357, 1811, 1917, 3035
IM2	26.17, 348.04, 374.21	75, 379, 438, 748, 850, 1333, 1846, 1927, 2994
IM2'	29.31, 338.64, 367.94	144', 204, 649, 806, 959, 1380, 1633, 2091, 3097
IM3	9.85, 395.46, 405.31	166, 252, 490, 550, 925, 1379, 1494, 2332, 3299
IM4	12.36, 384.79, 397.15	238, 360, 558, 604, 963, 1338, 1523, 2302, 3368
IM5	59.48, 216.67, 272.64	522, 546, 710, 803, 906, 1125, 1168, 2033, 3429

续表 1.

Species	$I_a, I_b, I_c/\text{amu}$	Vibrational frequencies/ $\text{cm}^{-1}$
IM6	132.6, 156.0, 287.0	263, 384, 471, 616, 961, 1080, 1387, 1419, 3400
IM7	70.9, 206.3, 270.9	440, 478, 659, 871, 1082, 1121, 1301, 1808, 3361
IM8	29.8, 346.7, 376.5	245, 380, 457, 649, 1034, 1355, 1510, 2309, 3453
TS1	71.96, 245.75, 311.11	506 <sup>i</sup> , 253, 343, 508, 544, 1054, 1141, 2220, 2895
TS2	44.02, 354.09, 383.03	475 <sup>i</sup> , 105, 315, 452, 846, 1249, 1865, 1978, 2907
TS3	31.32, 343.61, 356.24	131 <sup>i</sup> , 255, 467, 662, 945, 1345, 1843, 1912, 3010
TS4	37.59, 275.36, 312.96	1109 <sup>i</sup> , 473, 632, 764, 980, 1263, 1340, 1877, 2062
TS5	29.31, 382.51, 411.82	362 <sup>i</sup> , 84, 326, 549, 593, 1224, 1922, 1967, 2919
TS6	3.31, 413.53, 416.83	232 <sup>i</sup> , 53, 448, 458, 912, 1390, 1577, 2487, 3291
TS7	55.2, 236.9, 289.3	546 <sup>i</sup> , 486, 526, 698, 897, 1171, 1271, 2159, 3378
TS8	132.5, 156.2, 285.3	263 <sup>i</sup> , 415, 471, 570, 966, 1054, 1309, 1507, 3405
TS9	20.6, 451.0, 471.6	521 <sup>i</sup> , 131, 269, 441, 792, 1393, 1735, 2066, 3646
TS10	122.7, 165.5, 282.5	497 <sup>i</sup> , 245, 486, 564, 951, 1094, 1192, 1612, 3366
TS11	64.4, 229.6, 288.3	772 <sup>i</sup> , 371, 431, 843, 1030, 1153, 1284, 1968, 3341
IM9	60.0, 201.3, 257.5	484, 539, 764, 837, 990, 1085, 1194, 1802, 3144
TS12	60.6, 204.4, 263.6	567 <sup>i</sup> , 485, 570, 712, 927, 1111, 1205, 1858, 3268 <sup>i</sup>

i. Stands for imaginary frequencies.

表 2 各物种的零点能修正(Hatree)和相对能量(kJ/mol)

Table 2 Relative Energies (kJ/mol) and ZEP correction (Hartree) for various species

Species	ZEP (B3LYP/61 + G*)	G2 (MP2)	B3LYP/611 + G(3df,2p)	Expt <sup>[5]</sup>	Species	ZEP (B3LYP/61 + G*)	G2 (MP2)	B3LYP/611 + G(3df,2p)	Expt <sup>[5]</sup>
CH + NNO	0.017596	0.0	0.0	0.0	IM5	0.025611	-400.0	-410.0	
HCN + NO	0.020996	-455.6	-440.2	-450.6	IM6	0.022718	-197.3	-239.1	
HCO + NN	0.018802	-630.8	-619.5	-632.4	IM7	0.025336	-259.6	-261.2	
NH( <sup>3</sup> Σ) + NCO	0.017246	-147.1	-213.2	-168.0	IM8	0.025951	-390.8	-413.0	
CO + H + NN	0.010631	-530.0	-535.0	-568.5	TS1	0.020410	38.9	25.5	
N( <sup>4</sup> S) + HNCO	0.021289	-332.7	-313.5	-305.1	TS2	0.022343	-520.8	-517.9	
CN + HNO	0.018802	-124.6	-101.2	-141.3	TS3	0.023781	-510.0	-514.6	
N( <sup>4</sup> S) + HCNO	0.019966	-45.1	-28.8	-29.3	TS4	0.021418	-152.6	-174.3	
NH( <sup>4</sup> S) + NCO	0.017328	-15.5	-1.7		TS5	0.021836	-511.6	-519.6	
CO + HNN	0.018273	-502.8	-529.6		TS6	0.024185	-454.4	-492.0	
N( <sup>2</sup> D) + HNCO	0.021289	-71.1	-53.1		TS7	0.024114	-387.9	-410.3	
OH + NCN	0.017497	-60.6	-72.7		TS8	0.022090	-202.7	-424.0	
IM1	0.024427	-504.9	-517.5		TS9	0.023860	-308.1	-372.0	
IM2	0.024128	-512.0	-514.6		TS10	0.021668	-154.7	-188.5	
IM2'	0.024649	-489.1	-512.0		TS11	0.023740	-213.2	-225.7	
IM3	0.024811	-457.7	-489.5		IM9	0.024695	-132.5	-145.0	
IM4	0.025670	-477.8	-509.1		TS12	0.023093	-124.6	-144.2	

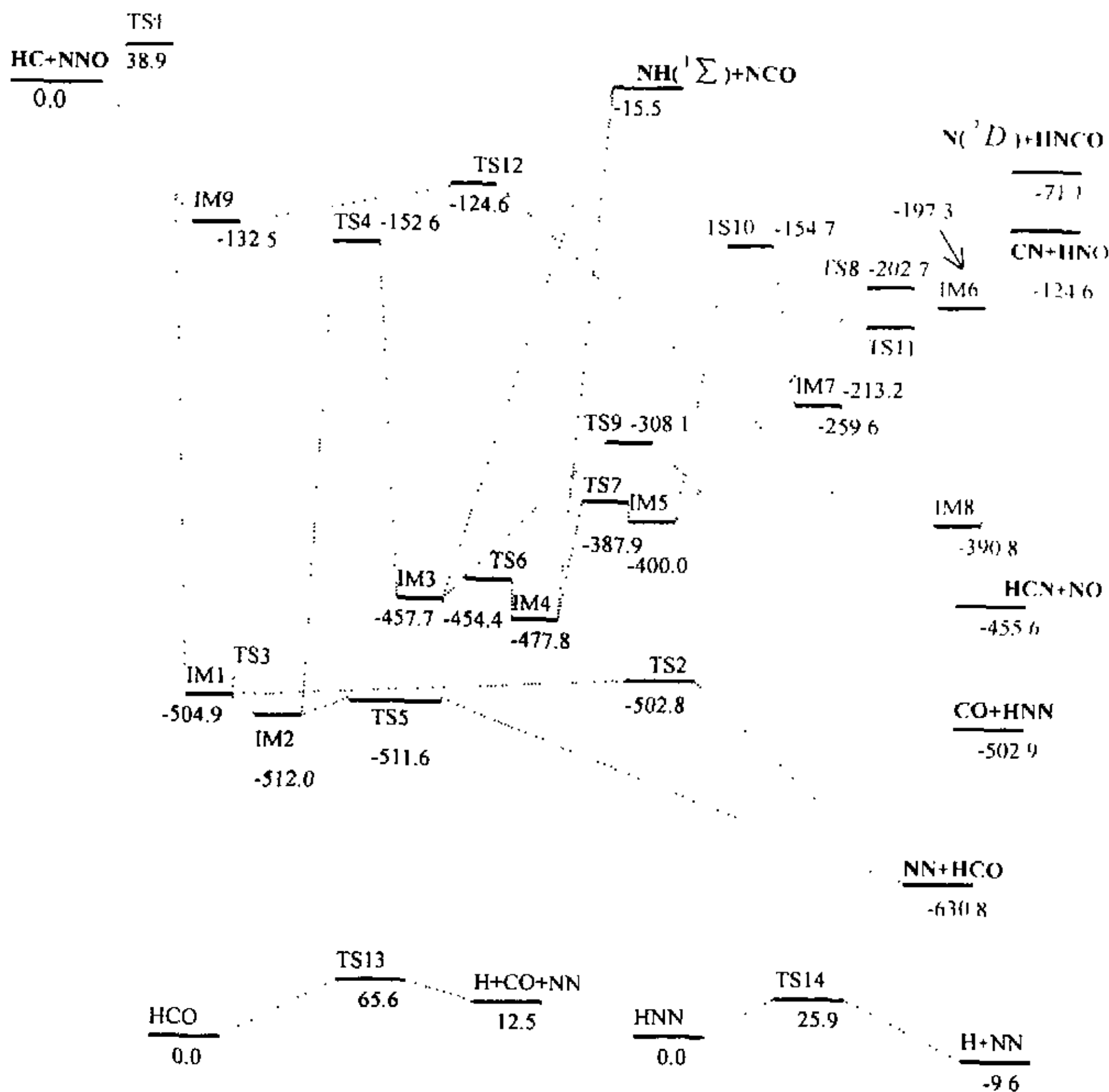


图 3 G2(B3LYP/MP2/CC)/B3LYP/6-31G(d) 水平上的势能剖面图(kJ/mol).

Fig. 3 Schematic energy diagram based on the results of G2(B3LYP/MP2/CC)/B3LYP/6-31G(d) (kJ/mol)

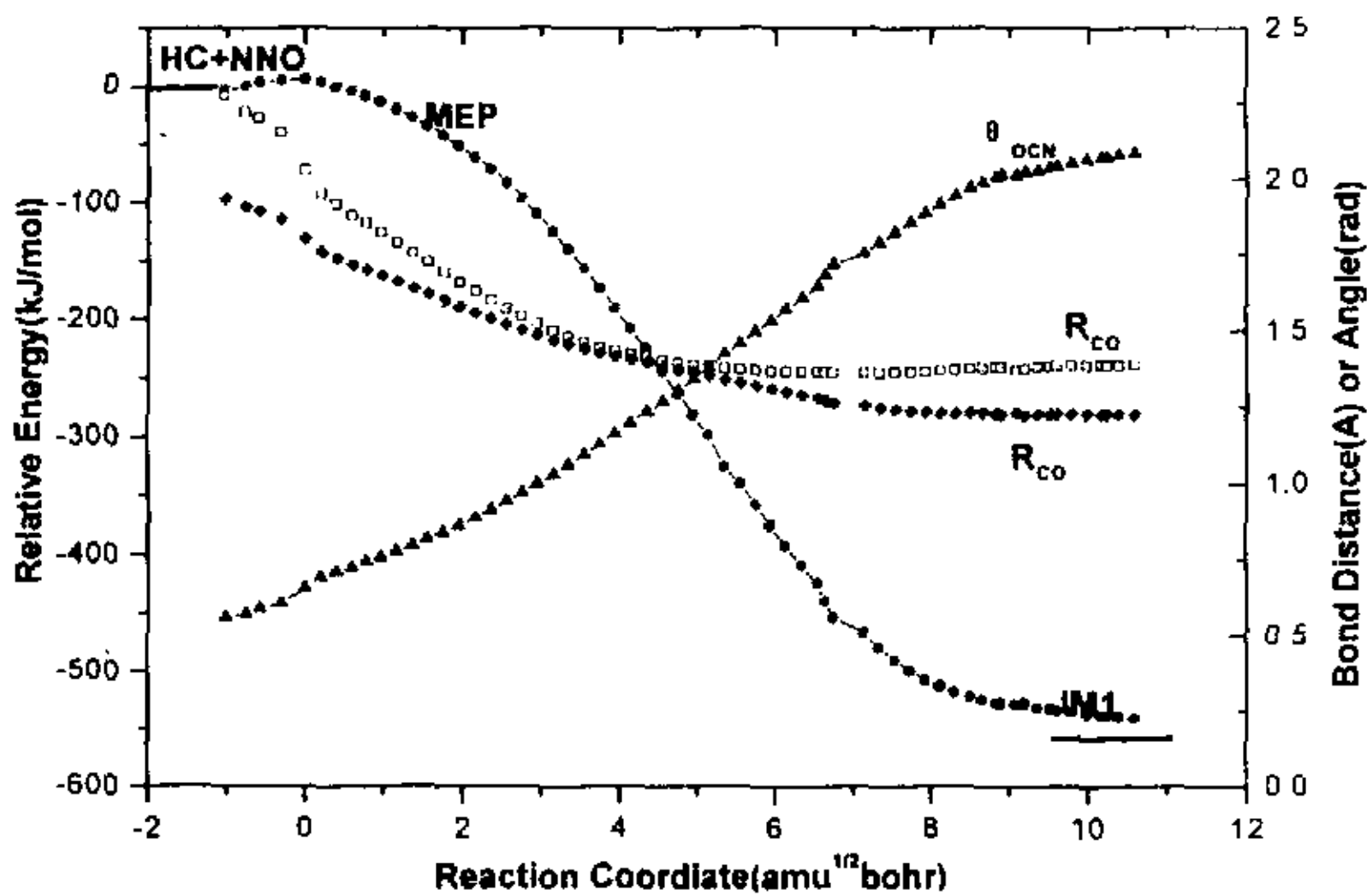


图 4 C 原子插入 NO 键反应的最小能量途径

Fig. 4 The minimum energy rout for insertion reaction of HC and NNO at the B3LYP/6-31G \* leve

它是一种 CN 单键、NN 双键的结构,未成对电子定域在端 N 上. 它有一个  $75\text{ cm}^{-1}$  的小的振动频率,对应于 HCO 基团绕 CN 键的自由内转动. 它们之间的过渡态能垒很低, TS3 只比 IM1 高  $2.9\text{ kJ/mol}$  (B3LYP/6-311++G(3df,2p)),而在 G2 方法下, TS3 计算的能量比 IM1 还要低  $5.1\text{ kJ/mol}$ .

(2). HC(O)NN 的解离和异构: HC(O)NN 可直接解离生成  $\text{N}_2 + \text{HCO}$ . 这个过程有两个通道,非平面分子 IM1 和平面分子 IM2 都可以直接脱去  $\text{N}_2$ ,过渡态分别为 TS2 和 TS5. 相对于 IM1 而言, TS2 将要断裂的 CN 键拉长了  $0.217\text{ \AA}$ ,  $\angle\text{HCN}$  和  $\angle\text{OCN}$  都减小了  $2^\circ \sim 4^\circ$ ,这是断键反应的显著特征. 而 TS5 则保持了  $A'$  的对称性, CN 键拉长了  $0.194\text{ \AA}$ . 这两个反应的能垒分别为  $2.1$  和  $0.4\text{ kJ/mol}$ . HCO 继续分解,经过能垒  $65.6\text{ kJ/mol}$  的过渡态 TS13 就可得到实验<sup>[13]</sup>探测到的产物  $\text{H} + \text{CO}$ .

随后 IM2 将进行 H 的 1、3 迁移,而生成 IM3 (HNCO),此反应的势垒高度为  $359.4\text{ kJ/mol}$ . TS4 是  $A''$  对称类,有一个较大的虚频 ( $1109\text{ cm}^{-1}$ ),意味着反应的隧道效应将非常显著,这是因为 H 原子参与反应的缘故. 将要断裂的 CH 键拉长了  $0.128\text{ \AA}$ ,而 NN 键也拉长了  $0.131\text{ \AA}$ . 在 IRC 中,采取逐点计算轨道对称性的方法,可以确认 TS4 两端确实分别连接中间物 IM3 和 IM2 ( ${}^2A'$ ). 然而,如果在 IRC 计算中仍保持  $C_s$  对称性, IRC 就会走到 IM2' ( ${}^2A''$ ) 结构,这是由于限制了对称性. IM2' ( ${}^2A''$ ) 有一个虚频 ( $140\text{ cm}^{-1}$ ),说明它不是稳定结构.

(3). IM3 和 IM4 的异构和解离: IM3 是一个 H 原子和 C 原子处于平面顺位的链式分子. 而 IM4 则与之相反,它的 H 原子和 C 原子处于反式结构. 这两个异构体都属于  ${}^2A''$  对称类. 但连接它们的过渡态 TS6 却并不是平面的,它对应于 H 原子在空间的转动. IM4 又可以继续异构,和 H 相连的 N 原子将向 C 靠近,以生成另一个 CN 键,即  $\angle\text{NNC}$  减小,最后得到 NCN 三员环的 TCYC-OC(N)NH (IM5). TS7 连接了这两个中间物. 相对于中间物 IM4 而言, TS7 的  $\angle\text{NNC}$  减小了  $60.3^\circ$ . IM5 是非平面的中间物,所以,此过程不仅存在  $\angle\text{NNC}$  的减小,同时表现为 H 和 O 原子在空间中的转动. TS7 的结构与 IM5 很相似,能量也相近,是一后期过渡态. 但在进行 TS7 的 IRC 计算时,随着  $\angle\text{NNC}$  逐渐增大,IRC 连接的并不是 IM4,而是一个非平面结构. 我们对此结构进行优化,最终得到的是 IM4. 我们又将  $\angle\text{NNC}$  从 IM5

开始逐渐增大,每隔  $5.0^\circ$  进行一次部分优化,这个过程先经过 TS7,在  $\angle\text{NNC}$  近  $80.0^\circ$  的时候,开始偏离 IRC 的优化路线,向反式 HNCO (IM4) 行进.

IM3 和 IM4 都可以直接脱 NH 而得到 NCO,部分优化证明,此过程连接的产物是自旋为 0 的 NH ( ${}^1\Sigma$ ). 这是一个无垒的吸热反应,分别吸热  $442.2$  和  $462.3\text{ kJ/mol}$ ,说明此反应极难发生,但反应产物 NH ( ${}^1\Sigma$ ) + NCO 的总能量仍低于初始反应物 CH + NNO 的总能量. 文献[5]提到的 NH + NCO 产物通道中的 NH 是指三重态的基态,而本工作计算证明,只能得到激发态的单重态产物. IM3 也可以断 CN 键得到 HNN 和 CO 分子, TS9 连接了中间物 IM3 和这两个产物,将要断的 CN 键拉长到  $1.799\text{ \AA}$ ,并且保持了  ${}^2A''$  的对称性. 反应能垒高达  $149.6\text{ kJ/mol}$ .

(4). IM5 (TCYC-OC(N)NH) 和 IM6 的相互异构和解离: 将 IM5 的  $\angle\text{NCN}$  打开后就得到了 IM6. IM5 和 IM6 都是非平面构型,连接的过渡态是 TS8. TS8 的  $\angle\text{NCN}$  增大到  $110.4^\circ$ ,与 IM6 的  $\angle\text{NCN}$  相差  $7.8^\circ$ ,而且它的构型和能量也与 IM6 非常相近,所以可以认为是一产物型过渡态. IM6 可以进行无垒的脱 N 反应,得到顺式的 HNCO 和 N ( ${}^2D$ ),这里得到的 N 原子是二重态的激发态.

(5). IM7 (TCYC-NCO(N)H) 和 IM8 的相互异构和解离: IM5 的另一条异构通道经过 TS10,  $\angle\text{NCN}$  增大到  $132.7^\circ$ ,同时  $\angle\text{OCN}$  (其中的 N 原子与 H 相连) 减小了  $52.7^\circ$ ,得到一个三元环的中间物 IM7. 然后将  $\angle\text{ONC}$  继续增加,经过 TS11 得到开环的 IM8, TS11 的构型与 IM7 相似. IM8 中  $\angle\text{NCN}$  接近  $180.0^\circ$ ,对它的 CN 键逐步进行增大进行部分优化,随着 CN 键拉长,能量也逐步加大,  $\angle\text{HNO}$  逐渐增大,最后可得到  $\text{CN} + \text{HNO}$ ,这是一个吸热的无垒反应.

这样的插入机理能够得到的产物通道有  $\text{NN} + \text{HCO}$ 、 $\text{NH}({}^1\Sigma) + \text{NCO}$ 、 $\text{N}({}^2D) + \text{HNCO}$ 、 $\text{CO} + \text{HNN}$  和  $\text{CN} + \text{HNO}$ ,从能量上看,其中最容易生成的产物可能是  $\text{NN} + \text{HCO}$ ,其次是  $\text{CO} + \text{HNN}$ ,后者需要经历一个很高的位垒 (TS4). 其余几个反应通道虽然存在,但估计反应通道分支比较小.

3.1.2. 加成机理 CH 分子中的 C 原子与 NNO 在强吸引的势能面上相互作用, C 原子同时进攻 NNO 中的两个 N 原子而生成中间体 IM9 (HC(N)NO). 此过程在 B3LYP/6-31G\* 水平上不存在明显的过渡态. IM9 只有一个反应通道,即 CN 和 NN 键

同时断裂,生成产物 HCN 和 NO 分子. 此过程相应的过渡态标记为 TS12. TS12 的构型非常特殊,它的将要断裂的 CN 键比 IM9 反而缩短了 0.06 Å, 而 NN 键则拉长了 0.10 Å. 用 IRC 计算它的反应路径, CN 键经过过渡态后逐渐拉长,得到了产物分子. 由于此加成反应通道首先经无垒放热反应生成 IM9, 再经一小位垒形成 TS12, 进而生成终产物 HCN + NO. 可以预计这一反应通道分支比较大.

3.1.3 反应机理总结 实验测得的两个反应通道及它们的分支比为<sup>[13]</sup>: HCN + NO ((72 ± 4)%); CO + H + N<sub>2</sub> ((28 ± 4)%). 考察图 3 的反应势能剖面图可知, 由加成反应而来的反应产物通道 HCN +

NO 无疑是主要的反应通道之一. 而由插入反应而来的主要反应通道 NN + HCO 和另一反应位垒较高的 CO + HNN 都是强放热的, 它们的产物 HCO 和 HNN 都可能会进一步解离. 经计算, 前者生成 H + CO, 能垒为 65.6 kJ/mol; 后者解离为 H + NN, 能垒为 25.9 kJ/mol, 它们的 IRC 计算见图 5. 所以, 文献[13]观察到的反应通道 CO + H + NN, 实为二个强放热反应通道产物的进一步解离. 计算预测的其它三个反应通道 NH(<sup>1</sup>Σ) + NCO、N(<sup>2</sup>D) + HNCO 和 CN + HNO, 由于产率低, 所以, 文献[13]的作者在实验中未能观察到, 这些反应通道尚有待实验去验证.

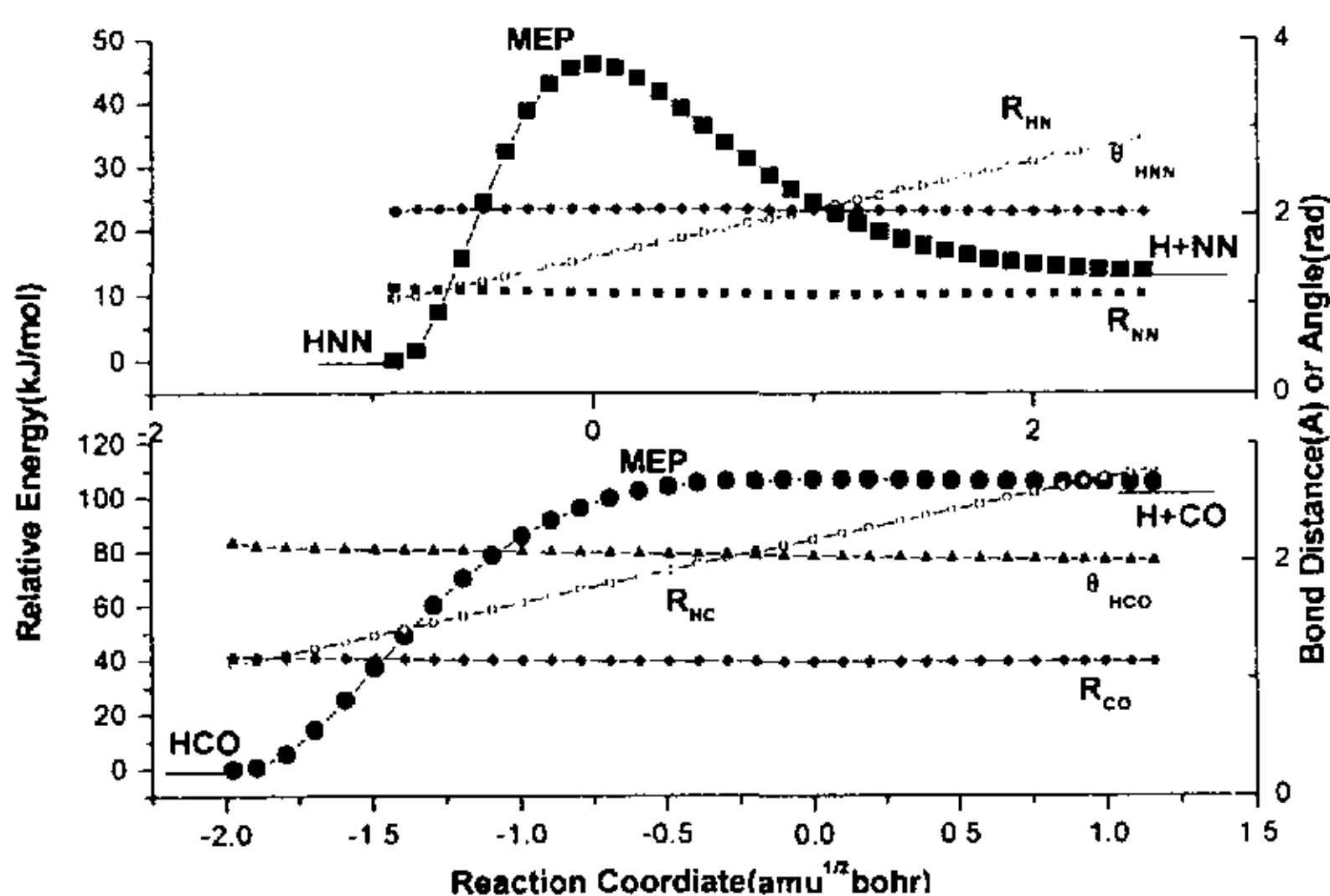


图5 HNN 和 HCO 解离反应的最小能量途径

Fig. 5 The minimum energy path for the dissociation reaction of HNN and HCO at the B3LYP/6-31G\* level

### 3.2 关于计算方法的讨论

从表 2 中可以看出, G2(MP2) 和 B3LYP/6-311+G(3DF, 2P) 方法计算各产物通道的反应热与实验值平均偏差分别为 16.7 和 20.5 kJ/mol. 生成主要反应产物 HCN + NO 和 NN + HCO 的通道上的物种有 3 个中间物和 5 个过渡态, 而它们在两种水平上得到的能量的绝对平均偏差仅为 10.9 kJ/mol, 所以我们用 G2(MP2) 方法来处理 CH + NNO 反应还是可信的.

## 4 结论

我们用 DFT 的方法研究了 HC + NNO 反应体系的插入机理和加成机理, 得到了反应剖面图及图上各驻点的频率和能量, 并用 G2(B3LYP/MP2/CC) 对能量进行了修正. 结果表明, 这一反应共有 6 个反应

通道, 其中 HCN + NO 和 NN + HCO 是最主要的两个反应通道, 它们互相竞争, 而且 HCO 自由基可以克服 65.6 kJ/mol 的能垒, 继续分解得到 CO + H 分子. 这与 Hovda 等人的实验观察结果相符.

## 参 考 文 献

- [1] Lanier W S, Mulholland J A, Beard J T. *Symp. (Int.) Combust. [Proc.]*, 1998, **21**: 1171
- [2] Chen S L, McCarthy J M, Clark W D, Heap M P, Seeker W R, Pershing D W. *Symp. (Int.) Combust. [Proc.]*, 1988, **21**: 1159
- [3] Miller J A, Bowman C T. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1989, **15**: 287
- [4] Becker K H, Engelhardt B, Geiger H, Kurtenbach R, Wiesen P. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **210**: 135

- [5] Wagal S S, Carrington T, Filseth S V, Sadowski C M. *Chem. Phys.*, 1982, **69**: 61
- [6] Lichtin D A, Berman M R, Lin M C. *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **108**: 18
- [7] Dean A J, Hanson R K, Bowman C T. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**: 3180
- [8] Okada S, Yamasaki K, Matsui H, Saito K, Okada, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, **66**: 1004
- [9] Butler J E, Fleming J W, Goss L P, Lin M C. *Chem. Phys.*, 1981, **56**: 355
- [10] Rim K T, Hershberger J E. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**: 4592
- [11] Tao Y G, Ding Y H, Li Z S, Sun C C. *J. Phys. Chem.*, 2001, **105**: 3388
- [12] Marchand N, Jimeno P, Rayez J C, Liotard D. *J. Chem. Phys.*, 1997, **101**: 6077
- [13] Mebel A M, Luna A, Lin M C, Morokuma K. *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**: 6439
- [14] Zabarnick S, Fleming J W, Lin M C. *Int. J. Chem. Kin.*, 1989, **21**: 765
- [15] Hovda N, Hershberger J F. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **280**: 145
- [16] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**: 5648
- [17] Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys. Rev. B*, 1998, **37**: 785
- [18] Bauschlicher C W, Partridge H. *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**: 1788

## *ab initio* Investigation of the $\text{CH}(X^2\Pi) + \text{NNO}$ Reaction\*

Liu Yunzhen, Hu Zhangjin, Huang Cunshun, Chen Yang, Chen Congxiang\*\*

(Open Laboratory of Bond-selective Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** The reaction mechanism of  $\text{CH}(X^2\Pi) + \text{NNO}$  is investigated at the level of G2(B3LYP/MP2/CC). The equilibrium geometries, harmonic frequencies and energy of various stationary points on the potential energy surfaces have been calculated in the lowest doublet states. It is found that there are two reaction mechanisms. The intermediate  $\text{HC}(\text{N})\text{NO}$  is first formed through a composite process, and then it will dissociate to  $\text{HCN} + \text{NO}$ , which is one of the most primary reaction channels.  $\text{HC}$  inserts into the  $\text{NO}$  bond, and produces an activated intermediate  $\text{HC}(\text{O})\text{NN}$  over a barrier of 38.9 kJ/mol. Then, it is followed by five product channels, and one among them is rather important, i. e.  $\text{CO} + \text{HNN}$ .

**Key words** Methylidyne,  $\text{N}_2\text{O}$ , Transition state, Density Functional Theory

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29973038 and 100232050), the Important Program of Academia Sinica (HH030301) and the National Key Basic Research Special Foundation (G1999075304).

\*\* To whom correspondence should be addressed, E-mail: cxchen@ustc.edu.cn