

# 氧与次溴酸反应理论研究\*

竺树铭 储焰南 王振亚 周士康\*\*

(中科院安徽光学精密机械研究所激光光谱学开放研究实验室 合肥 230031)

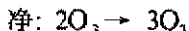
**摘要:** 用密度函数理论(DFT)对氧原子与次溴酸 HOBr 在势能面上的反应进行了研究,用 B3LYP 方法计算了势能面上各驻点物种的参数、能量等。结果表明:O 与 HOBr 在势能面上有两个通道,简单可概括为摘 H 和摘 Br 反应,两通道的产物相同,均为 HO、BrO。计算出反应热为 42.3 kJ/mol,根据等链反应特点,得到 HOBr 的生成热为 -41.4 kJ/mol。

**关键词:** 过渡态; HOBr; 等链反应

**中图分类号:** O641.12 **文献标识码:** A

## 1 前言

虽然自然界中溴的含量比氯少得多,但最近的研究表明,单个溴原子破坏臭氧的能力比氯原子大得多,因此含溴化合物在催化破坏平流层中臭氧中同样起重要作用<sup>[1,2]</sup>。典型的反应如下:



由(1)~(4)式可以看出 HOBr 在反应中有着特别重要的意义,尤其是 HOBr 的分解对臭氧破坏的影响,在低层大气中(小于 25 km)HOBr 的分解方式主要以光解为主(见(4)式),在更高的大气层中:



有着重要的地位<sup>[3]</sup>。由此可见,HOBr 不但是氧原子的储存库,而且阻止 O 原子与氧气反应生成 O<sub>3</sub>。实验上,Monks 等在室温、O 足量、准一阶近似条件下,研究了 O(p) 与 HOBr 的反应<sup>[4]</sup>,测得反应速率常数为  $2.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ 。在理论上,Sujata Guhua 等对部分 XBrO<sub>2</sub> (X=H, Cl, Br) 同分异构体进行了研究<sup>[5]</sup>,到目前为止,还没见 O 与 HOBr 反应的理论研究。

\* 国家自然科学基金资助课题(29773044)。

\*\* 通讯联系人。

收稿日期: 1999-06-28; 修回日期: 1999-11-16。

## 2 计算方法

用分子轨道从头算,对反应(5)进行了研究,分析了反应的两个通道,用密度函数理论(DFT)<sup>[6]</sup>中的B3LYP/6-311+G(2df, 2pd)优化了反应通道上的反应物、中间物、过渡态及产物。基组6-311+G(2df, 2p)是把2个d函数、1个f函数及发散函数加到Br、O原子上,把2p函数加到H原子上。用相同的方法计算了过渡态的振动频率。另外计算了反应生成热,根据等链反应推算出了HOBr的生成热,与实验符合的非常好,这反过来说明了DFT理论在计算重原子(如含3d电子)的分子是精确的。反应通道用内禀反应坐标(IRC)进行了验证,计算是在Gaussian 98w中完成的。

## 3 计算结果讨论

Monks等在实验的基础上,推测出O与HOBr的反应有两个通道<sup>[4]</sup>,一是摘H,二是摘Br,并认为摘Br的反应是主要反应通道,Monks等的推测与我们经计算所得结果基本一致。在本文中,IM表示中间物(inter-mediate),TS表示过渡态(transition)。

### 3.1 反应通道各驻点的几何构型

从图1可以看出,(1)为摘H反应,(2)为摘Br反应,两反应通道的反应产物相同,都是

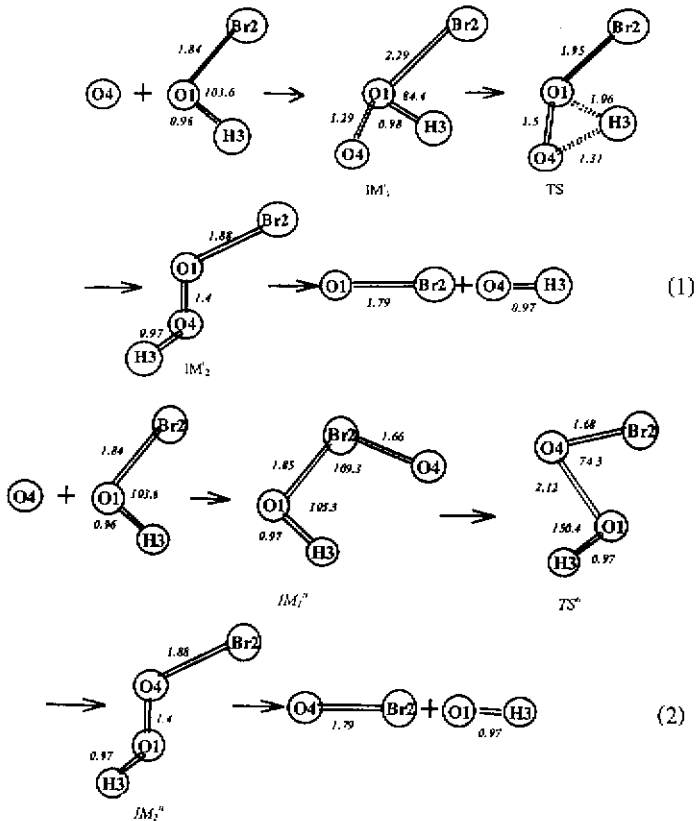


图1 反应各驻点的几何构型简图及主要参数(键角/(°), 键长/nm)

Fig. 1 Geometry structure and parameters of each stationary point

HO、BrO。实际上  $IM_2^i$  与  $IM_2^{ii}$  的构型相同, 只是 O(1) 与 O(4) 的位置作了交换。计算表明 (1) 反应通道中, O 并不是直接与 H 结合, 而是嵌入 HOBr 中, 随着 H 原子从 O(1) 转移到 O(4) 而形成 HO 和 BrO; (2) 反应通道中, O 先与 Br 结合。

在中间物中, 若对 Br-O 键进行比较, 可以发现当 O 在端头时比 Br 在端头要短, 如:  $IM_1^{ii}$  中 Br(2) 与 O(4) 的键长是 0.166 nm, 而  $IM_2^i$  中 Br(2) 与 O(1) 是 0.188 nm。这是因为 O 在端头时, O 原子上的孤对电子与 Br 原子组成准双键, 所以比较短。另外, O、O、Br 三原子构成的角度往往比 H、O、Br 及 O、O、H 三原子构成的角度要大, 这是因为 O、O、Br 三原子的电子密度大, 而使电子间的排斥力较另两者大。从构型上看,  $TS^{ii}$  中四原子几乎在一个平面上。

### 3.2 中间物和过渡态的构型参数

表 1 中间物和过渡态的构型参数 (键长/nm, 键角/(°))<sup>\*</sup>

Table 1 The geometries of inter-mediate and transition states<sup>\*</sup>

Species	Coordinate	B3LYP/6-311+G(2df, 2p)	Species	Coordinate	B3LYP/6-311+G(2df, 2p)
$IM_2^i$	O(1)Br(2)	0.2975	$TS^i$	O(1)Br(2)	0.1951
	O(1)H(3)	0.0985		O(1)H(3)	0.1067
	O(4)H(3)	0.1853		O(4)H(3)	0.1314
	$\angle H(3)O(1)Br(2)$	84.4		$\angle H(3)O(1)Br(2)$	112.9
	$\angle O(4)H(3)O(1)$	41.8		$\angle O(4)H(3)O(1)$	77.3
	$\angle O(4)H(3)O(1)Br(2)$	119.7		$\angle O(4)H(3)O(1)Br(2)$	-106.6
$IM_1^{ii}$	O(1)Br(2)	0.1855	$TS^{ii}$	O(1)H(2)	0.0976
	O(1)H(3)	0.0968		Br(3)H(2)	0.3281
	O(4)H(3)	0.3140		O(4)Br(3)	0.1685
	$\angle H(3)O(1)Br(2)$	105.1		$\angle Br(3)H(2)O(1)$	10.3
	$\angle O(4)H(3)O(1)Br(2)$	32.7		$\angle O(4)Br(3)H(2)$	65.8
	$\angle O(4)H(3)O(1)Br(2)$	101.0		$\angle O(4)Br(3)H(2)O(1)$	0.04
$IM_2^{ii}$	O(1)Br(2)	0.1888			
	O(1)H(3)	0.1876			
	O(4)H(3)	0.0970			
	$\angle H(3)O(1)Br(2)$	108.0			
	$\angle O(4)H(3)O(1)$	47.0			
	$\angle O(4)H(3)O(1)Br(2)$	101.0			

\* For completeness, the geometries of  $IM_2^i$  and  $IM_1^{ii}$  are listed here as given by Ref. [5].

### 3.3 过渡态的振动频率

从表 2 频率上看  $TS^i$ 、 $TS^{ii}$  等只有一个负频率, 所以是真正的过渡态。从虚频率振动模式上看,

$TS^i$  主要是 H 原子的移动, 而  $TS^{ii}$  主要是 BrO 与 HO 的相对移动。

### 3.4 能量与势能剖面图

图 2 及表 3 给出了反应势能面及反应各驻点的能量。从势能面上可以看出, (1)、(2) 通道都经过  $IM_2^i$ , 三个中间物中也是  $IM_2^i$  能量最低, 最稳定。

此反应属于等链反应, 也就是说, 反应前后键类型及其个数不发生改变。这种类型的反应适合于计算物质的生成热。对于 HOBr 的生成热, 很多文献报道很不一致。Benson 等通过由

表 2 过渡态的振动频率 ( $cm^{-1}$ )

Table 2 The harmonic vibration frequencies of transition states ( $cm^{-1}$ )

Species	B3LYP/6-311G(2df, 2p)
$TS^i$	1600i, 247, 456, 720, 793, 2816
$TS^{ii}$	450i, 289, 361, 814, 887, 3660

表 3 由 B3LYP/6-311+G(2df, 2p) 计算得到的各物种总能量 (hartree) 和相对能量 (kJ/mol) (已零点能校正)

Table 3 The total energy and relative energy of each specie on the potential surface by B3LYP/6-311+G(2df, 2p) method (corrected by zero point energy)

Species	Total energy	Relative energy
O+HOBr	-2725.027145	0
IM <sub>1</sub> <sup>i</sup>	-2725.03962	-32.75
IM <sub>1</sub> <sup>a</sup>	-2725.080674	-140.54
TS <sup>i</sup>	-2725.007066	52.72
TS <sup>a</sup>	-2725.011533	41.0
IM <sub>2</sub>	-2725.091112	-167.78
OH+BrO	-2725.043109	-42.26

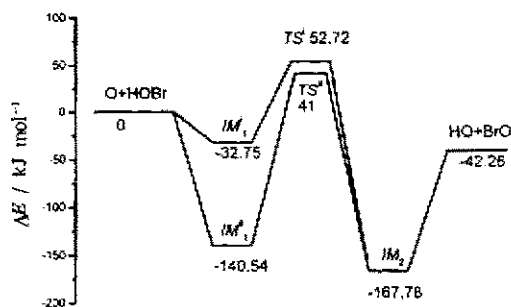


图 2 B3LYP 理论计算的 O+HOBr 反应势能面

Fig. 2 O+HOBr reaction potential surface with B3LYP method

的生成热是 39.33 kJ/mol<sup>[10]</sup>, BrO 的生成热是 125.94 kJ/mol<sup>[11]</sup>, 计算得到 HOBr 的生成热是 -41.4 kJ/mol.

O 与 HOBr 反应的另一种可能是 O 与 O 结合, 生成 O<sub>2</sub>, HBr. 实际上这是不可能进行的, 因为这是个吸热反应.

## 4 结论

计算结果表明: O 与 HOBr 在最低单重态势能面上反应时, 有两个反应通道: 一个是 O 原子嵌入 HOBr, 通过 H 原子的移动进行. 另一个是直接与 Br 结合形成中间物, 进而生成 HO、BrO. 计算出反应热为 42.26 kJ/mol, 根据等链反应特点, 得到 HOBr 的生成热为 -41.4 kJ/mol.

## 参 考 文 献

- [1] Zhuangjie Li, Randall R Friedl, Stanley P Sander. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 1997, 93: 2683
- [2] Yung Y L, Pinto J P, et al. *J. Atmos. Sci.*, 1980, 37: 339
- [3] John J Orlando, James B Burkholder. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 1143
- [4] Monks P S, Nesbitt F L, et al. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97: 11699

- [5] Sujata Guha, Joseph S Francisco. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**: 5347
- [6] Elean Frisch, Michael J Frisch. *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian, Inc. Pittsburgh, 1998: 60
- [7] Benson S W. *Thermochemical Kinetics*, 2nd ed, John Wiley, New York, 1976: 292
- [8] Monks P S, Stief L J, et al. . *J. Chem. Phys.* , 1994, **100**: 1902
- [9] Ruscic R, Berkowitz J. *J. Chem. Phys.* , 1994, **101**: 7795
- [10] Lide D R. *CRC Handbook of Chemistry and physics*, 71st, Edn. , Boca Raton, Ank Arbor, Boston, 1990-1991: 5-1
- [11] Abdelwafid Mellouki, Ranajit K Talukdar, et al. . *J. Geophys. Res.* , 1994, **99**: 22949

## The Theoretical Studies on Reaction of O with HOBr\*

Zhu Shuming    Chu Yannan    Wang Zhenya    Zhou Shikang\*\*

(*Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and*

*Fine Mechanics, Chinese Academia Sinica, Hefei 230031)*

**Abstract** The potential energy surface of the reaction of O atom with HOBr is studied by Density Functional Theory (DFT). Structure parameters, vibration frequencies and energy of each stationary point on its potential energy surface are given. B3LYP method is applied in the calculations. Results illustrate that on the potential of the reaction there are two channels, which are simply marked by abstracting O and abstracting Br, respectively. Evidently, the two channels have the same products. The exothermic energy (42.26kJ/mol) of the reaction is given and the calculated heat of formation of HOBr agrees well with the experiment result through taking advantage of the character of isodesmic reaction.

**Key words** Transition state, Hypobromous acid, Isodesmic reaction

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 29773044).

\*\* To whom correspondence should be addressed.