

NH 自由基与臭氧反应机理的理论研究

李来才*, 周红平

(四川师范大学化学系, 成都 610066)

唐作华

(四川大学化学系, 成都 610064)

摘要: 用量子化学从头计算方法, 在 HF/6-31++G** 水平研究了臭氧与 NH 三线态活性自由基反应的微观机理, 优化得到反应物、过渡态、中间体和产物的几何构型。用 MP2/6-31++G**//HF/6-31++G** 方法计算能量, 同时进行零点能校正。研究表明: NH 三线态活性自由基与 O₃ 反应首先生成稳定中间体 HNO₃, 然后中裂解生成 HNO 和 O₂。

关键词: 从头计算; 臭氧; 反应机理; 过渡态

中图分类号: O641.121 **文献标识码:** A

1 前言

由于 O₃ 在大气化学中的重要作用, 近年来针对它的实验和理论研究较活跃^[1-5], 尤其对大气平流层臭氧损耗反应的研究已经成为当今人们最关注的问题, 因臭氧的损耗, 臭氧洞的扩大直接影响我们的生存空间。了解臭氧在大气中被损耗的微观机理对于我们防止臭氧的破坏, 有很重大的理论和实际意义。大气中活性自由基对臭氧有不同程度地损耗, 本文主要研究三线态 NH 自由基与 O₃ 反应的微观机理。目前未见文献报道。

2 计算方法

本文在 HF/6-31++G** 水平上, 用 Berny 能量梯度法^[6] 优化了三线态 NH 自由基与臭氧反应中各驻点的几何构型, 并进行了振动分析, 以确认过渡态和中间体, 在此基础上应用 MP2/6-31++G** 方法计算各驻点能量, 同时进行零点能(ZPE)校正, 在 HF/6-31++G** 水平进行了内禀反应坐标(IRC)计算, 得到了反应势能剖面, 全部计算工作用 Gaussian 94 程序在 PIII500 计算机上完成。

3 结果与讨论

3.1 反应各驻点构型

为了研究三线态 NH 自由基与 O₃ 的反应机理, 在 HF/6-31++G** 水平上用能量梯度法优化了反应途径势能面上各驻点(反应物、中间体、过渡态和产物)的几何构型, 对 O₃ 的构型优化结果 $\angle O(3)O(1)O(2) = 118.3^\circ$, $O(1)-O(2) = 0.1215 \text{ nm}$, 实验值为 $O(1)-O(2) = 0.1272 \text{ nm}$, $\angle O(3)O(1)O(2) = 116.8^\circ$; 对 O₂ 的构型优化结果 $O-O = 0.1174 \text{ nm}$, 实验值为

* 通讯联系人, Email: li-laicai@263.net

收稿日期: 2000-03-21; 修回日期: 2000-06-06。

0.1210 nm, 均符合较好。反应物、中间体、过渡态和产物几何构型见图 1, 中间体 (M) 和过渡态 (TS) 构型参数见表 1。

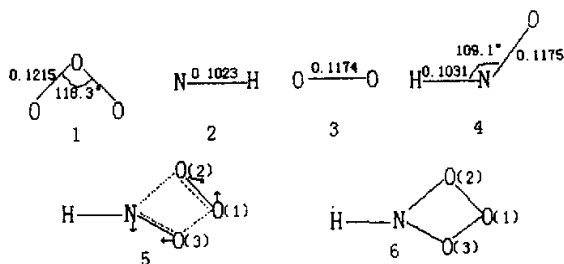


图 1 反应物(1, 2)、产物(3, 4)、过渡态(5)、中间体(6)几何构型(键长/nm, 键角/°)
Fig. 1 The geometries (nm and degree) of reactants, products, transition state and intermediate

表 1 中间体、过渡态构型参数
Table 1 Optimized structures parameters and vibrational frequencies of the intermediate (M) and transition state (TS)

	M	TS
R_{HN}/nm	0.1004	0.1017
$R_{\text{NO}(2)}/\text{nm}$	0.1376	0.1646
$R_{\text{O}(1)\text{O}(2)}/\text{nm}$	0.1306	0.1247
$R_{\text{NO}(3)}/\text{nm}$	0.1251	0.1220
$A_{\text{O}(2)\text{NH}}/(\text{°})$	110.3	101.8
$A_{\text{O}(1)\text{O}(2)\text{N}}/(\text{°})$	111.2	107.4
$A_{\text{O}(3)\text{NO}(2)}/(\text{°})$	115.3	111.4
$D_{\text{O}(1)\text{O}(2)\text{NH}}/(\text{°})$	-63.6	31.2
$D_{\text{O}(3)\text{NO}(2)\text{O}(1)}/(\text{°})$	70.1	154.3
Vibrational	163, 460	983i, 73, 336
Frequencies/ cm^{-1}	758, 792, 1144	561, 1009, 1321
	1150, 1415	1411, 1486, 3571
	1610, 3740	

由表 1 可以看出中间体为势能面上稳定点, 过渡态有唯一虚频 $983i \text{ cm}^{-1}$, 说明此过渡态是真实的。从图 1 的过渡态振动模式我们还可以看出, 当 N 与 O(3) 面向振动, O(2) 与 O(1) 也面向振动时, 过渡态构型向产物方向转换, 即分解成 HNO 与 O₂; 当 N 与 O(3) 背向振动, O(2) 与 O(1) 也背向振动时, N 与 O(2), O(3) 与 O(1) 原子键距离缩短, 而 N 与 O(3), O(1) 与 O(2) 原子间距离增长, 这样的振动使过渡态向中间体转换。从过渡态虚振动模式的分析, 我们可以进一步说明该过渡态为此反应过渡态。

3.2 反应能量与电荷分析

在 HF/6-31++G** 水平上优化反应各驻点构型, 同时作相关能 MP2/6-31++G** 及零点能(ZPE)校正。经校正后能量以中间体能量为零, 对各驻点进行相对能量 ΔE 计算, 计算

结果列于表2中,反应能级变化见图2。表3列出部分原子净电荷分布。由 $\text{NH} + \text{O}_3$ 生成中间体过程中无反应活化能,这是大多活化自由基反应常见现象,当臭氧中 O(2) 和 O(3) 原子靠近三线态自由基 NH 中 N 原子时,反应能量降低,直接生成稳定中间体 HNO_3 , 且此反应为放热反应,放出能量为 207.84 kJ/mol。由三线态 NH 自由基与 O_3 电荷分布看过程中, NH 自由基中 N 原子净电荷为 -0.198, 而 O_3 中 O(2) 和 O(3) 原子净电荷均为 -0.183, 第一步环化反应表现为亲电性反应特征。

表2 反应各点能量(a.u.)与相对能量 ΔE Table 2 Energies (a. u.) of reactants, products transition state and intermediate, and relative energies (ΔE)

	HF/6-31++G**	MP2/6-31++G**	ZPE	MP2/6-31++G** + ZPE	ΔE
$\text{NH} + \text{O}_3$	-279.23403	-279.93776	0.01658	-279.92117	207.84
HNO_3	-279.37190	-280.02518	0.02539	-279.99979	0.00
$(\text{HNO}_3)^*$	-279.35680	-280.02089	0.02208	-279.99881	2.58
$\text{HNO} + \text{O}_2$	-279.41666	-280.08794	0.02035	-280.06759	-179.25

表3 反应各驻点原子电荷分布

Table 3 The pure charge of atoms in reaction

Compound	H	N	O(1)	O(2)	O(3)
NH	0.198	-0.198	/	/	/
O_3	/	/	0.365	-0.183	-0.183
HNO_3	0.312	-0.198	0.003	-0.025	-0.025
$(\text{HNO}_3)^*$	0.306	-0.228	-0.114	-0.065	-0.031
HNO	0.229	-0.113	/	/	-0.116
O_2	/	/	/	/	/

中间体裂解反应的活化能为 2.58 kJ/mol, 活化能很小, 反应极易发生。比较我们另文报道的 NH 自由基单线态与 O_3 反应研究的结果, 其环化中间体裂解反应的活化能为 150.96 kJ/mol。我们的计算结果还显示: 自由基 NH 三线态比单线态稳定 (三线态能量为 $E = -54.96521$ a. u., 而单线态为 -54.85876 a. u.), 而且三线态稳定中间体 HNO_3 (T) 比单线态中间体 HNO_3 (S) 稳定 (三线态中间体能量为 $E = -279.99979$ a. u., 而单线态中间体为 -279.94609 a. u.), 而三线态中间体裂解反应比单线态中间体裂解较易发生, (因反应活化能: ΔE (单线态) = 150.96 kJ/mol, ΔE (三线态) = 2.58 kJ/mol)。由此我们可以说对自由基 NH 而言, 三线态形式与 O_3 结合生成稳定中间体, 然而极易分解生成 HNO 和 O_2 , 且在整个反应过程

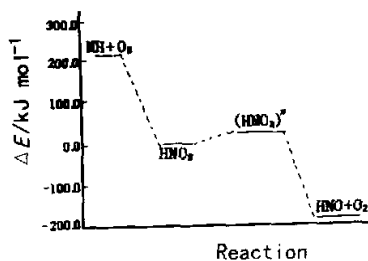


图2 沿反应途径能级变化

Fig. 2 The sketch map of energy levels in reaction

中放出热量 387.09 kJ/mol, 为强放热反应, 较单线态 NH 自由基而言, 三线态 NH 自由基对 O₃ 的损耗更大。

参 考 文 献

- [1] Alagia M, Balucani N, Casavecchi P, *et al.* . *Chem. Phys. Lett.* , 1996, **258**: 323
- [2] Takahashi K, Wada R, Matsumi Y, *et al.* . *J. Phys. Chem.* , 1996, **100**: 10145
- [3] Thomposon J, Ravinshankara A. *J. Chem. Kin.* , 1993, **25**: 484
- [4] Hu Haiquan(胡海泉), Liu Chengpu(刘成卜). *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 1999, **57**: 29
- [5] Deng Guohong(邓国红), Zhang Yao(章跃), Li Changlin(李长林), *et al.* . *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1997, **55**: 277
- [6] Schlegel H B. *J. Comput. Chem.* , 1982, **3**: 214

Theoretical Study on the Reaction Mechanism of between HN and O₃

Li Laicai*, Zhou Hongping

(Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

Tang Zhuohua

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract The reaction mechanism of the triplet - state $\text{NH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HNO} + \text{O}_2$ has been studied by using ab initio MO method. The geometries of reactants, transition state, intermediate and products have been optimized with HF/6-31++G** basis set and verified by frequency analysis. The single point calculation of the species have been performed by Møller - Plesset Perturbation theory up to 2nd order. The zero - point energies are also corrected, the results show that the reaction molecules combine with each other first to form an energy - enriched intermediate, followed by decomposition of the intermediate to give HNO and O₂.

Key words ab initio, Ozone, Reaction mechanism, Transition state

* To whom correspondence should be addressed, Email address: li-laicai@263.net