

氧原子和甲基自由基反应机理的理论研究*

胡正发, 储焰南, 李海洋, 周士康**

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学开放实验室, 合肥 230031)

摘要: 用分子轨道从头算和密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法以及适中基组 6-311+G(2df, 2p)对氧原子与甲基 CH₃ 反应进行了系统的研究。计算给出了反应通道上各驻点物种的构型参数、振动频率和能量。结果表明: CH₂OH 比 CH₃O 稳定, 能量约低 26.63 kJ/mol, 且生成氢和甲醛为其最主要反应通道。

关键词: 轨道从头算; 密度泛函理论; B3LYP 方法

中图分类号: O641.12 **文献标识码:** A

1 前言

甲基与氧原子反应提供了一个很好的碳氢小分子化合物燃烧过程的研究模型^[1]。其反应的中间产物 CH₃O 和 CH₂OH 对研究碳氢化合物的氧化过程、燃烧化学、大气光化学和环境污染以及表面反应起着重要作用^[2]。对 CH₃ + O(³P) 反应已进行的广泛研究^[3-5]表明, 反应存在几种可能的反应途径, 既有放热反应通道, 又有吸热反应通道。氢和甲醛的生成已经被证实为反应系统的主要反应通道, 与温度、压力无关的总包速率常数为 $k = (1.41.7) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 / (\text{molecule s})$, 且甲醛产率在 80%~95%^[6], Niki 等人在流动体系中也确定这是唯一的开放通道^[7]。迄今为止, 各种研究并不能够给出反应体系的完整信息和完全一致的结果。本文采用近年才发展起来的密度泛函理论(DFT)首次对这一反应进行系统的研究, 得到了这一反应的机理和反应势能面上的各物种的优化构型参数等信息。

2 计算方法

运用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法, 采用 6-311+G(2df, 2p)基组, 对 O(³P) + CH₃ 反应可能的反应通道上的反应物、中间物、过渡态及产物进行了优化。基组 6-311+G(2df, 2p)中把 2 个 d 极化函数、1 个 f 极化函数及发散函数加入较重的 O、C 原子上, 把 2 个 p 函数加在 H 原子上。用相同的方法计算了各物种的振动频率、总能量和反应生成热, 与实验结果相当的一致。

为了验证势能面上的各过渡态、反应物、产物和中间体之间的关系, 在 UHF/6-31G(d)和 B3LYP/6-31G(d)理论水平上进行了内禀反应坐标(IRC)计算, 从过渡态开始, 沿最小能量途径向前后两个方向进行优化扫描。计算是在 Gaussian98w 程序包^[8]中完成的。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人, Email: skzhou@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2000-10-18; 修回日期: 2001-03-10。

3 结果及分析

3.1 平衡构型

表1和表2分别列出了用UHF/6-31G(d)、MP2(Full)/6-31G(d)和B3LYP/6-311+G(2df,2p)方法优化得到的各物种的平衡构型参数。对反应物(CH_3)、中间体(CH_3O 、 CH_2OH)和产物(CH_2 、 OH 和 CH_2O)而言,三种计算方法优化得到的构型参数存在一定差别,但相差很小。其中MP2(Full)/6-31G(d)和B3LYP/6-311+G(2df,2p)等包含电子相关能的方法所优化得到的各物种键长数据,比没有考虑进电子相关能的UHF/6-31G(d)理论的结果稍大一些,其实这是必然的,因为忽略电子相关能,即减少了电子的相互排斥,从而导致UHF/6-31G(d)方法计算得到的优化键长偏短。

表1 反应物、产物和中间体的构型参数(键长:Å,键角:°)

Table 1 The optimized geometries of reactants, products and intermediates (bond-length: Å, bond-angle: °)

Species	Coordinate	UHF/ 6-31G(d)	MP2(Full)/ 6-31G(d) ^[2]	B3LYP/ 6-311+G(2df,2p)	Expt.
CH_3	C1H2	1.0725		1.0779	
	C1H3	1.0724		1.0779	
	C1H4	1.0724		1.0779	
	H2C1H3	120.03		120.0	
	H2C1H4	120.03		120.0	
	H3C1H4	119.9		119.9	
	I(C1H2C1H3H4)	180.0		179.9	
CH_3O	C1O2	1.3832	1.386	1.3624	$1.37 \pm 0.02^{[9]}$
	C1H3	1.0883	1.101	1.1073	
	C1H4	1.0853	1.096	1.0975	
	C1H5	1.0853	1.096	1.0975	
	O2C1H3	106.1	104.8	105.3	
	O2C1H4	111.6	112.4	113.2	
	O2C1H5	111.6	112.4	113.2	
	H3C1H4	108.5		106.3	
	H3C1H5	108.5		106.3	
	H4C1H5	110.5	111.0	111.7	
CH_2OH	C1O2	1.3586	1.373	1.3639	$1.37^{[9]}$
	C1H4	1.0781	1.086	1.0805	
	C1H5	1.073	1.080	1.077	
	O2H3	0.9464	0.970	0.9609	
	C1O2H3	110.2	108.5	110.2	
	O2C1H4	117.7	118.2	119.2	
	O2C1H5	112.7	112.2	113.9	

续表 1。

Species	Coordinate	UHF/ 6 - 31(G d)	MP2 Full / 6 - 31(G d) ^[2]	B3LYP/ 6 - 311 + G(2df, 2p)	Expt.
	D(H4C1O2H3)	34.8	31.0	20.2	
	D(H5C1O2H3)	178.4	175.9	175.6	
CH ₂ O	C1O2	1.1843	1.120	1.1994	1.23 ± 0.017 ^[11]
	C1H3	1.0915	1.104	1.1058	1.06 ± 0.038
	C1H4	1.0915	1.104	1.1058	1.06 ± 0.038
	O2C1H3	122.1	122.2	122.0	125.8 ± 7
	O2C1H4	122.1	122.2	122.0	125.8 ± 7
	D(H3C1O2H4)	180.0		180.0	
CH ₂ OH (IM)	C1O2			1.3639	
	C1H4			1.0771	
	C1H5			1.0806	
	O2H3			0.9611	
	O2C1H4			113.9	
	O2C1H5			119.2	
	C1O2H3			110.2	
	D(H4C1O2H3)			-175.5	
	D(H5C1O2H3)			-20.2	

表 2 过渡态的构型参数(键长: Å, 键角: °)

Table 2 The optimized geometries of transition states (bond-length: Å, bond-angle: °)

Species	Coordinate	UHF/6 - 31(G d)	B3LYP/6 - 311 + G(2df, 2p)
[CH ₂ O(H)] [‡] (TS1)	C1O2	1.3675	1.3811
	C1H3	1.2777	1.272
	O2H3		1.2012
	C1H4	1.0781	1.0873
	C1H5	1.0781	1.0873
	O2C1H3	53.1	
	O2C1H4	117.2	117.8
	O2C1H5	117.2	117.8
	H3C1H4	117.3	116.1
	H3C1H5	117.3	116.1
[CH ₃ O - H] [‡] (TS2)	H4C1H5	118.4	118.8
	C1O2	1.2266	1.2105
	C1H3	1.8308	1.9694
	C1H4	1.0858	1.1046
	C1H5	1.0858	1.1046

续表 2。

Species	Coordinate	UHF/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(2df,2p)
	O2C1H3	99.7	104.8
	O2C1H4	121.1	121.8
	O2C1H5	121.1	121.8
	H3C1H4	90.1	85.1
	H3C1H5	90.1	85.1
	H4C1H5	116.7	116.0
[CH ₂ OH] [‡]	C1O2	1.3564	1.3623
(TS3 = inversion)	O2H3	0.9458	0.9607
	C1O4	1.0679	1.0745
	C1O5	1.0714	1.0773
	C1O2H3	110.4	110.3
	O2C1H4	115.5	115.2
	O2C1H5	120.6	120.5
	H4C1H5	124.0	124.3
	D(H4C1O2H3)	180.0	180.0
	D(H5C1O2H3)	0.0	0.0
[CH ₂ OH-H] [‡]	C1O2	1.2549	1.2249
(TS4)	O2H3	1.4614	1.5942
	C1H4	1.081	1.0991
	C1H5	1.081	1.0991
	C1O2H3	115.7	122.8
	O2C1H4	120.5	121.4
	O2C1H5	120.5	121.4
	H4C1H5	118.8	117.2
	D(H4C1O2H3)	87.4	89.0
	D(H5C1O2H3)	-87.4	-89.0

Liu 和 Momosa 从实验上测定了 CH₃O 和 CH₂OH 中的 CO 键的键长^[9,10], 分别为(1.37 ± 0.02) Å 和 1.37 Å, 而我们用 B3LYP/6-311+G(2df,2p) 方法优化得到的构型参数为 1.3624 和 1.3639 Å 和实验值相符; CH₂O 的两种结果的对比和本小组的工作更加证实了密度泛函理论的准确性^[12]。而其他两种方法得到的结果与实验值的偏差也都在 3% 以下, 基本上在实验允许误差范围内。用 HF/6-31G(d) 和 B3LYP/6-311+G(2df,2p) 方法对过渡态优化时也有个别的构型参数相差较大, 对 TS₂、TS₄ 两种过渡态来说, B3LYP/6-311+G(2df,2p) 方法优化得到的 C1O2 键长(此键为即将形成的产物 CH₂O 中的 C=O 双键)比用 HF/6-31G(d) 方法所得结果要短, 所以 B3LYP 方法优化得到的过渡态更接近产物。而其他键长、TS₁ 和 TS₃ 过渡态的构型都有比较明显的变长。

3.2 振动频率

上述比较可以看出,用 B3LYP 理论方法优化得到的构型参数更接近实验值,我们仍采用此方法来计算各物种的振动频率(见表 3)。在对大量分子的计算结果和实验测量的对比统计中可以用一些经验常数(校正因子)来消除系统误差^[14]。B3LYP/6-311+G(2df,2p)方法计算的振动频率的校正因子为 0.9613,校正后所得的各物种的振动频率和实验值非常吻合,要比先前其他方法的结果要好^[9]。各个过渡态只有一个虚振动频率,证明它们是势能面上的一级鞍点,是真正的过渡态。

表 3 反应物、产物、中间体和过渡态的振动频率(cm^{-1})Table 3 The vibration frequencies of all species with B3LYP/6-311+G(2df,2p) level (cm^{-1})

Species	B3LYP/6-311+G(2df,2p)						Expt. value		
$\text{CH}_3(\text{C}_s)$	519	1353	2991	3160			603	1398	3150 ^[13a]
$\text{CH}_2\text{OH}(\text{C}_1)$	391	499	1012	1155	1304	1425	420	1048	1183 1334 1459
		3016	3153	3697					3650 ^[13a]
$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_s)$	660	921	1064	1304	1315	1454	660	1015	1315 1407
	2780	2854	2896				2962	3079 ^[13b]	
$\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_{2v})$	1154	1215	1472	1747	2777	2830	1167, 1251, 1500, 1746	2766, 2843 ^[13c]	
TS1	1939i	694	929	1092	1105	1419			
	2319	2932	3039						
TS2	567i	342	387	1117	1203	1456			
	1658	2780	2831						
TS3	337i	400	1001	1161	1301	1425			
	3048	3188	3701						
TS4	1097i	88	512	1064	1194	1438			
	1594	2833	2907						
$\text{CH}_2\text{OH}(\text{IM})$	Same as $\text{CH}_2\text{OH}(\text{C}_1)$								

3.3 相对能量

表 4 给出了用 B3LYP 理论方法计算得到的考虑进零点能(ZPE - zero point energy)和校正因子 0.989^[14]的 $\text{O} + \text{CH}_3$ 反应体系中各物种的总能量和相对能量。

B3LYP 理论方法计算得到 CH_2OH 能量比 CH_3O 的能量低 26.63 kJ/mol(表 5),比 CH_3O 更稳定,这和 Ruscic 和 Berkowitz 实验结果是一致的^[15]。

3.4 反应机理

图 1 给出由 B3LYP 方法计算出的沿反应坐标的反应示意图,比较直观地反映了甲醛形成的两个反应通道,同时也清楚地再现了 O 和 CH_3 反应过程以及甲氧基 CH_3O 和羟亚甲基 CH_2OH 之间异构过程。结果表明:生成甲醛的反应通道为其唯一的反应途径。对反应物甲基 CH_3 进行电荷布居分析发现,C 原子上自旋密度为 1.08,说明反应物中未成对电子位于 C 原子上,而另一反应物 O 原子有两个未成对电子,反应时(^3P)原子将首先进攻甲基自由基上的 C 原子结合形成 CH_3O 富能甲氧自由基中间体。我们对各种结合可能反复进行了优化计算,没有发现该步过程的过渡态,可以认为这种结合为无垒过程和双自由基反应的特点一致。

表 4 由 B3LYP/6-311+ ζ (2df,2p) 计算得到的各物种的总能量(hartrees)和相对能量(kJ/mol)

Table 4 Total energies (hartrees) and relative energies (kJ/mol) of all species

Species	Total energy	Relative energy	Relative energy
O + CH ₃	-114.889063	0.0	482.15
CH ₃ O	-115.062563	-455.52	26.63
CH ₂ OH	-115.072703	-482.15	0.0
CH ₂ O + H	-115.021973	-348.96	133.19
CH ₂ OH (IM)	-115.0726936	-482.12	0.03
TS1	-115.012331	-323.64	158.51
TS2	-115.020088	-344.01	138.14
TS3	-115.071259	-478.36	3.79
TS4	-115.016386	-334.29	147.86

表 5 CH₂OH 和 CH₃O 的相对能量差(kJ/mol)Table 5 The energy differences between CH₂OH and CH₃O (kJ/mol)

Theory	Energy difference(ΔE) ^a	References
MP4SDQ	16.32	[3]
MP3	15.90	[15]
CISD	24.69	[2]
G2	36.82	[2]
B3LYP	26.63	This work

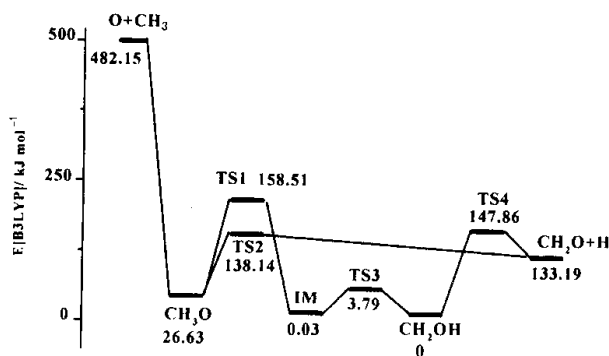
a. $\Delta E = E(\text{CH}_3\text{O}) - E(\text{CH}_2\text{OH})$.图 1 B3LYP 理论计算的 O + CH₃ 反应示意图

Fig. 1 The diagram of energy along reaction path

表 6 过渡态的虚振动模式走向分析

Table 6 The properties of imaginary vibration mode of each transition state

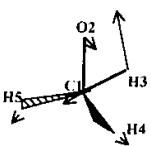
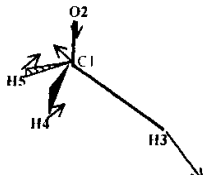
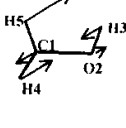
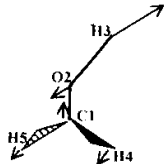
	TS1	TS2	TS3	TS4
Imaginary vibration mode	$\nu_i(A')$	$\nu_i(A')$	$\nu_i(A'')$	$\nu_i(A')$
Normal coordinates	$\Delta r_{C1} = 0.07$ $\Delta r_{O2} = 0.05$ $\Delta r_{H3} = 0.99$ $\Delta r_{H4, H5} = 0.02$	$\Delta r_{C1} = 0.09$ $\Delta r_{O2} = 0.01$ $\Delta r_{H3} = 0.99$ $\Delta r_{H4, H5} = 0.07$	$\Delta r_{C1} = 0.16$ $\Delta r_{O2} = 0.05$ $\Delta r_{H3} = 0.18$ $\Delta r_{H4} = 0.58$ $\Delta r_{H5} = 0.78$	$\Delta r_{C1} = 0.04$ $\Delta r_{O2} = 0.08$ $\Delta r_{H3} = 0.99$ $\Delta r_{H4, H5} = 0.02$
Image of vibration				

表 6 反映了各过渡态的虚振动模式的简正坐标及振动走势图,清楚地揭示了各过渡态的反应属性。TS2 和 TS4 的有效振动几乎全部集中在 H3 原子上,使其趋于分离,而其它各原子振动使其更加紧凑且结构趋于平面构型,这种简正振动极易造成 H3 原子的脱离。TS1 和 TS3 的振动体现了分子间异构化的倾向,TS1 中的 H3 原子向 O2 原子旋转,而 O2 的振动也积极迎合,TS3 原属平面结构,但虚振动显然要破坏这种构型,所有原子都沿着垂直于分子平面的 z 方向振动驱使分子结构立体化。对反应通道的内禀反应坐标(IRC)计算的结果验证了这种趋势,各过渡态沿反应坐标前后连接的各构型恰好和其振动趋势相一致:富能 CH_3O^* 中间体通过最低二重态势能面上的过渡态 TS2,提取一个 H 原子而形成甲醛等反应产物,同时也可通过 TS2 过渡态, H3 原子发生旋转转移,且 H4、H5 原子反转(inversion)形成中间体 IM,然后快速地通过一个较低能垒 TS3,再次反演成 CH_2OH 自由基。过渡态 TS3 对比 CH_3O 、 CH_2OH 自由基而言,垒高分别为 3.72 和 3.75 kJ/mol,表明这是一个快速平衡过程,发生分子异构和重排反应。最后 CH_2OH 自由基仍然要通过 TS4 能垒提取 H 和形成甲醛。从 TS1、TS2 和 TS4 三个垒高来看, B3LYP 方法计算结果为:TS1 能量为 -323.6 kJ/mol,TS2 能量是 -344 kJ/mol,TS4 能量等于 -334 kJ/mol,但相差不太大,和 SaebΦ 和 Radom 的理论结果^[16]相比,TS4 能垒明显不同,略低于 TS1 高度。这三个通道间存在着相互竞争,究竟谁占优势,有赖于反应速率常数的测定。

Seakinsh 和 Fockenberg 分别在闪光光解 FTIR 实验和时间分辨的 TOF 实验中探测到了产物 $\text{CO}^{[4,5]}$,我们在计算中反复地寻找了 CO 的直接生成反应通道,没有找到与之相应的反应途径,所以我们认为 CO 不应是直接反应的产物。从 CH_3 自由基的结构来看,这也是容易理解的,三个 C-H 键同时断裂的几率很小,必然要经历一个多步过程。如 Seakins 的第一种推测那样^[4],是富能中间体甲氧基经过过渡态首先形成直接产物甲醛和氢原子,放出的大量能量使得产物甲醛的进一步解离成次级反应产物 CO 和氢分子 H_2 。故 CO 不是反应的直接产物,而是多步反应的结果。

4 结论

形成 H 和甲醛为 $\text{O}({}^3\text{P}) + \text{CH}_3$ 反应体系的最主要反应通道。CO 不是反应的直接生成产

物而是多步链反应的结果。反应的所有过渡态的能量均比反应物的能量低,反应通道存在负温度效应。反应为放能反应,反应热为 -349 kJ/mol 。而且反应中间物 CH_3O 和 CH_2OH 自由基的能量均远远低于反应物,因而会在反应产物中占有一定的分支比。

参 考 文 献

- [1] Oser H, Walter D, *et al.*. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **181**: 521
- [2] Curtiss L A, Kock L D. *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**: 4040
- [3] Adams G F, Bartlett R J, Purvis G D. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **87**: 311
- [4] Seakins P W, Leone S R. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 4478
- [5] Fockenberg C, Hall G E, Press J M, *et al.*. *J. Phys. Chem.*, 1999, **103**: 5722
- [6] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, Hampson R F, Kerr J A, Troe J. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1992, **21**: 1125
- [7] Niki H, Daby F E, Weinstock B. *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**: 5729
- [8] Frisch M J, Trucks G W, *et al.*. Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998
- [9] Liu X, Damo C P, Lin T Y D, Foster S C, Misra P, Yu L, Miller T A. *J. Chem. Phys.*, 1989, **93**: 2266
- [10] Momosa T, Endo Y, Hirota E, Shida T. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**: 5338
- [11] Lide D R, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 71st Edn., Boca Raton, Ann. Arbor, Boston, 1990: 9
- [12] Zhu Shuming(竺树铭), Chu Yannan(储焰南), Wang Zhengya(王振亚), Zhou Shikang(周士康). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 2000, **13**: 171
- [13] a. Jacox M E. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1984, **13**: 945; b. Jacox M E. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1990, **19**(6): 1459; c. Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol 3, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. New York, Van Nostrand, 1996: 612
- [14] Foresman J B, Frisch M J. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd Edn., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998: 64
- [15] Ruscic B, Berkowitz J. *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**: 4033
- [16] Saebø S, Radom L, Schaefer H F. *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**: 845

Theoretical Study on Reaction of O Atom with CH₃ Radical^{*}

Hu Zhengfa , Chu Yannan , Li Haiyang , Zhou Shikang^{**}

(Laser Spectroscopy Laboratory , Anhui Institute of Optics and Fine
Mechanics , The Chinese Academy of Sciences , Hefei , 230031)

Abstract The reaction of O(³P) atom with CH₃ radical was studied by Density Function Theory (DFT) and *ab initio* MO methods. The optimized structure parameters , vibration frequencies and energy of each stationary point on its potential energy surface were computed by B3LYP theory. Results indicate that the abstraction of single H atom or formation of CH₂O is the most significant channel of the reaction system , meanwhile CH₂OH radical is more stable than CH₃O due to the energy difference of 26.63kJ/mol. In addition , we proposed a possible explanation for the presence of CO product in some former experiments.

Key words *ab initio* , Density Function Theory (DFT) , B3LYP

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed , Email : skzhou@aiofm.ac.cn