

# $C_2(a^3\Pi_u) + NO$ 的反应机理研究\*

张朝霞, 徐刚, 裴林森, 陈从香, 陈旻\*\*

(中国科学院选键化学重点实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 在 G2(CC,MP2) 理论水平上研究了  $C_2(a^3\Pi_u)$  自由基与 NO 分子的反应. 计算了反应体系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反应机理: 由 NO 中的 O 原子进攻  $C_2$  自由基形成 CCON 中间体的 CCON 机理和 NO 中的 N 进攻  $C_2$  自由基形成 CCNO 中间体的 CCNO 机理, 分析了对应与这两种反应机理的五个可能的反应通道, 得出了由 NO 中的 N 原子进攻  $C_2$  自由基, 生成中间体 CCNO 自由基, 最终得到产物 CN + CO 的通道是最有利的通道.

**关键词:**  $C_2$  自由基; G2(CC,MP2); 反应机理

中图分类号: O641.121 文献标识码: A

## *Ab initio* Investigation of the $C_2(a^3\Pi_u) + NO$ Reaction\*

Zhang Zhaoxia, Xu Gang, Pei Linsen, Chen Congxiang, Chen Yang\*\*

(Laboratory of Bond Selective Chemistry, Department of Chemical

Physics University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** The reaction mechanism of  $C_2(a^3\Pi_u) + NO$  is investigated at the level of G2(CC,MP2). 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: one is CCON mechanism that begins from O atom of NO attacks  $C_2$  and the intermediate is CCON; the other is called CCNO mechanism for its intermediate is CCNO formed by N atom of NO attacks  $C_2$ . In the same time, the five possible ground product pathways corresponding to these two mechanisms for this reaction are analysed and concluded that the pathway that O atom of NO attacks  $C_2$  to produce the major products CN + CO via CCNO mechanism is the most favorable pathway.

**Keywords**  $C_2$  radical, G2(CC,MP2), Reaction mechanism

## 1 引言

$C_2$  自由基对于催化化学和大气化学来说是一个不可忽视的重要角色<sup>[1,2]</sup>. 近年来, 利用 NO 的“重燃”减少含  $NO_x$  废气的排放受到广泛的关注. 而  $C_2$  与 NO 的反应是这一过程的关键步骤<sup>[3]</sup>.  $C_2 + NO$  反应的速率常数已有广泛报道. Reisler 等在室温及总

压处于 10 ~ 500 Pa 下, 对该反应的动力学做了深入研究<sup>[4]</sup>. 首先用红外激光多光子离解丙烯酞或乙烯的方法制得  $C_2$  自由基, 然后通过观测  $C_2(d^3\Pi_g-a^3\Pi_u)$  的激光诱导荧光或  $CN(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+)$  和  $CN(A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+)$  的化学发光来监测  $C_2$  浓度的变化, 从而得到这个反应的总包速率常数为  $7.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{molecule s}$ . Becker 等用红外多光子离解

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20373065, 20203018), the Chinese National Key Special Foundation (G1999075304) and the Chinese Academy of Science (KJCX2-SW-H08).

\*\* Corresponding author, E-mail: yangchen@ustc.edu.cn Received 19 February 2004; in final form 7 May 2004.

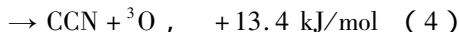
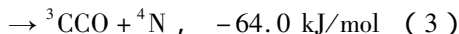
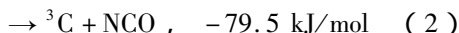
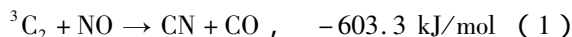
(IRMPD)的方法制得  $C_2$  自由基,并用激光诱导荧光技术检测<sup>[5]</sup>.在室温及 13.33kPa 总压下得到反应速率常数  $k$  是  $(6.8 \pm 0.3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{molecule s}$ . Fontijn 等在室温及  $2.2 \times 10^{-11} \text{ Pa}$  总压下测到  $k$  是  $(6.53 \pm 0.3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{molecule s}$ <sup>[6]</sup>.而且,他们都研究了温度对该反应的影响并给出了在 292 ~ 968 K  $k$  的温度依赖关系式:

$$k = 4.3 \times 10^{-11} \exp(89K/T) \text{ cm}^3/\text{molecule s}$$

在 3000 ~ 4000 K 的超高温范围内,  $C_2(a^3\Pi_u)$  与  $C_2(^1\Sigma)$  的态间转换速度非常快以至于在  $C_2$  与 NO 反应前两者就已达到平衡. Kruse 等研究了 3000 ~ 4000 K 及  $(1.6 \sim 2.2) \times 10^5 \text{ Pa}$  下的  $C_2$  三重态和单重态与 NO 的反应<sup>[3]</sup>,得到  $k$  的温度依赖关系式:

$$k = 1.3 \times 10^{-11} \exp(-4350 K/T) \text{ cm}^3/\text{molecule s}$$

但对其反应机理的理论研究却尚未见报道.在热力学上可能的反应通道有:



Reisler 等观测该反应中  $CN(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+)$  和  $CN(A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+)$  的化学发光并推断  $CN(B^2\Sigma^+)$  和  $CN(A^2\Pi)$  是直接产物<sup>[4]</sup>.同时,他们观测到在  $A^2\Pi$  态的反应是在  $B^2\Sigma^+$  态反应的 7 倍. Fontijn 等给出了 298 ~ 900 K 的反应机理:最初,  $C_2 + NO$  反应只形成一个键,即形成了  $CCON$  或  $CCNO$  中间体,随后  $CCON$  或  $CCNO$  发生异构并解离生成  $CN(A^2\Pi, B^2\Sigma^+)$  和  $CO(X^1\Sigma^+)$ <sup>[6]</sup>.

本工作采用  $G2(MP2,CC)$  方法对这一反应进行了系统研究,得到了反应势能面上各物种的优化构型、振动频率和能量,并对可能的反应通道进行了计算和分析.

## 2 计算方法

采用  $B3LYP/6-311G(d,p)$  方法对反应物、产物、中间物及过渡态的构型进行了优化<sup>[7-9]</sup>.并用  $IRC$ <sup>[10]</sup> 计算确定了过渡态与反应物、产物的连接关系.我们用  $G2(CC,MP2)$  方法<sup>[11,12]</sup> 计算相关能量,得到了势能面上各驻点的总能量  $E$ . 这种方法是 Pople 等人提出的  $G2$  理论的一个变种<sup>[13]</sup>,与普通的  $G2$  方法相比较:它使用  $B3LYP/6-311G(d,p)$  代替  $HF/6-31G$  来优化构型和计算零点能,用  $CCSD(T)/6-311G(d,p)$  取代  $QCISD(T)/6-311G(d,p)$  进行第

一步单点计算.它的总能量计算关系式为:

$$\begin{aligned} E[G2M(B3LYP/MP2/CC)] \\ = E[CCSD(T)/6-311G(d,p)] + \\ E[MP2/6-311 + G(3df,2p)] - \\ E[MP2/6-311G(d,p)] + HLC + ZPE \end{aligned}$$

其中,高级能量校正为:

$$HLC = -0.00456n_\beta - 0.00019n_\alpha$$

$n_\alpha$ 、 $n_\beta$  分别为  $\alpha$  和  $\beta$  价电子数.对于“自旋污染”较大的开壳层体系,用  $G2(CC,MP2)$  方法代替  $G2$  方法,由于误差相抵,使得大部分情况下“自旋污染”问题不再突出<sup>[14,15]</sup>.所有 *ab initio* 计算由 Gaussian98 程序包完成<sup>[16]</sup>.

## 3 结果与讨论

在  $B3LYP/6-311G(d,p)$  水平上得到的各种反应物、产物、中间物及过渡态的构型见图 1,各驻点在  $B3LYP/6-311G(d,p)$  水平上的振动频率和零点能列于表 1,在不同水平上计算出的各驻点能量见表 2,在  $G2(MP2,CC)$  水平上绘制的该反应的势能剖面图如图 2 所示.在后面的讨论中,除非特别指明的外,涉及到的能量为  $G2(MP2,CC)$  能量,各种构型为  $B3LYP/6-311G(d,p)$  水平上优化的构型.

### 3.1 $C_2$ 自由基的优化构型

三重态  $C_2$  自由基在  $B3LYP/6-311G(d,p)$  水平上可以得到两种稳定构型.如果设定  $CC$  键长在 1.2 Å 左右,则优化构型的  $CC$  键的键长为 1.195 Å,振动频率为  $2213.17 \text{ cm}^{-1}$ .从该构型的电子排布:  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)(3\sigma_g)(1\Pi_u)^4$ ,我们可以推断  $CC$  键是三重键,包括一个  $\sigma$  键和两个  $\Pi$  键,两个单电子一个排布在  $2\sigma_u$  反键轨道,一个排布在  $3\sigma_g$  成键轨道.其电子态为  ${}^3\Sigma_u^-$ .若设定  $CC$  键长为 1.3 Å,则优化构型的  $CC$  键的键长为 1.306 Å,此键长与  $CC$  双键键长相似.振动频率为  $1692.15 \text{ cm}^{-1}$ .根据该构型的电子排布:  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)(1\Pi_u)^3$  可以推断两个  $C$  原子间存在一个  $\Pi$  键,两个单电子分别占据  $3\sigma_g$  和  $1\Pi_u$  两个成键轨道.其电子态为  ${}^3\Pi_u$ ,由计算得到  ${}^3\Pi_u$  态的能量比  ${}^3\Sigma_u^-$  态的低 107.4 kcal/mol.当电子重排时  ${}^3\Sigma_u^-$  态是一个三重激发态.所以  $C_2$  与  $NO$  的反应将从  $C_2$  的  $(a^3\Pi_u)$  态与  $NO$  的  $({}^2\Pi)$  态开始.

### 3.2 势能面特征及反应机理

此反应可能的起始通道有两种,一种是  $NO$  中

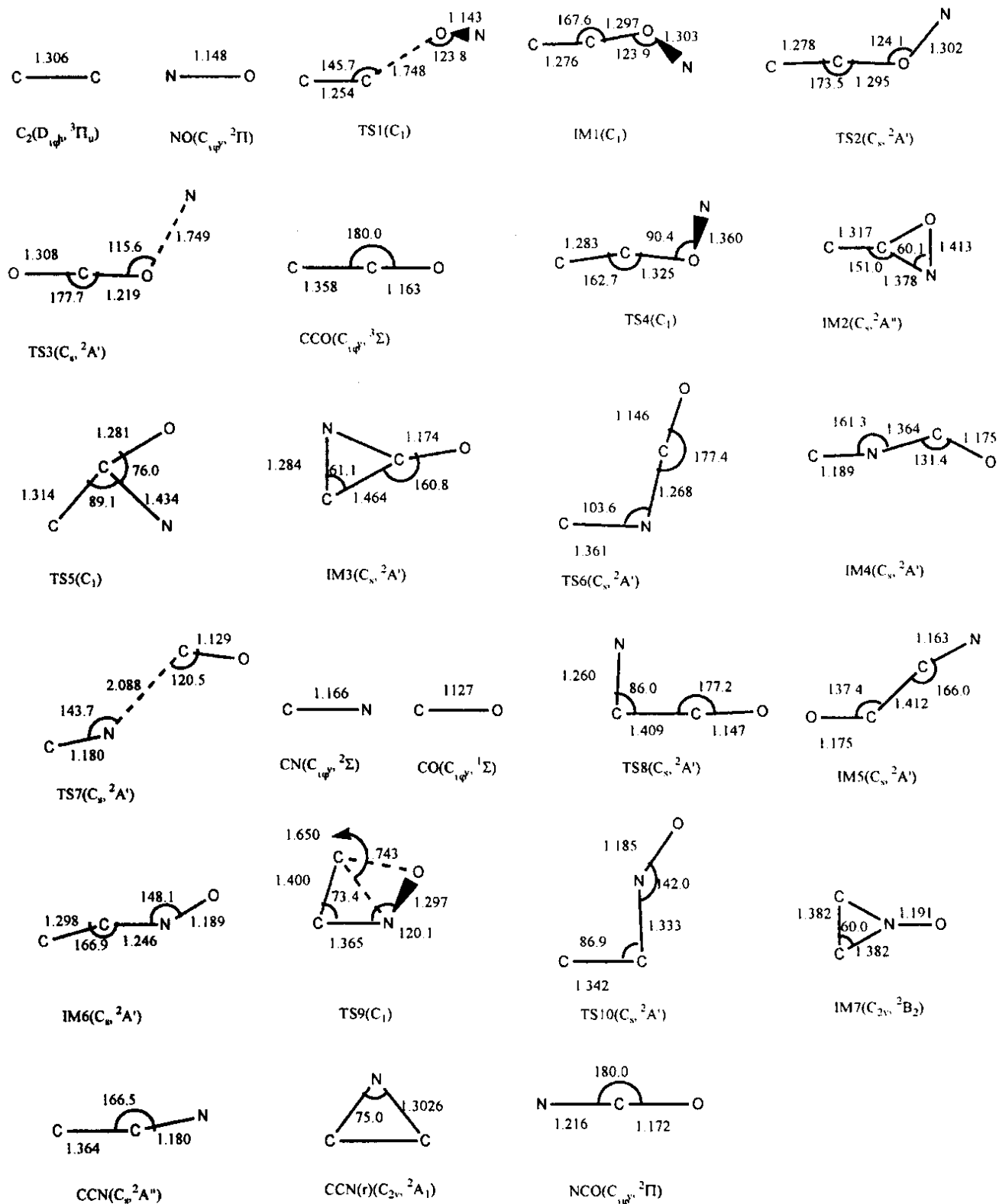


图 1  $C_2(a^3\Pi_u) + NO$  反应中各反应物、产物、中间物及过渡态的优化构型(键长/Å, 键角/°)

Fig. 1 Optimized geometries (bond lengths/Å, angles/°) of the reactant, products, various intermediates and transition states for the  $C_2(a^3\Pi_u) + NO$  reaction.

表 1  $C_2(a^3\Pi_u) + NO$  反应中各物种的振动频率

Table 1 The harmonic vibrational frequencies for each species in  $C_2(a^3\Pi_u) + NO$  reaction

Species	Vibrational frequencies/cm <sup>-1</sup>	Species	Vibrational frequencies/cm <sup>-1</sup>
$C_2(a^3\Pi_u)$	1692.2	IM6	194.7, 221.5, 434.8, 995.1, 1711.1, 1953.4
NO	1988.2	IM7	465.1, 546.2, 551.2, 896.2, 1356.9, 1758.5
CN	2151.2	TS1	502.0i, 55.5(7.06), 128.5, 414.4, 1583.6, 1821.0
CO	2219.8	TS2	141.7i, 181.2, 465.8, 873.1, 1073.8, 1964.8
NCO	504.4, 586.0, 1299.1, 2007.7	TS3	735.9i, 179.2, 285.8, 487.4, 1128.5, 1826.3
CCN(r)	660.8, 898.0, 1611.8	TS4	1345.3i, 209.6, 319.9, 826.9, 1020.6, 1779.3
CCN	238.6, 1112.9, 2029.5	TS5	451.0i, 239.8, 353.8, 900.5, 1189.8, 1754.1
CCO( <sup>3</sup> $\Sigma$ )	378.7, 380.7, 1102.9, 2034.7	TS6	301.6i, 519.2, 542.3, 1128.5, 1219.5, 2260.6
IM1	157.6, 203.2, 468.3, 884.3, 1073.1, 1927.6	TS7	310.8i, 51.6(4.06), 119.3, 255.6, 2002.6, 2178.6
IM2	242.8, 385.7, 641.7, 818.3, 1097.1, 1745.1	TS8	263.9i, 423.5, 459.9, 919.1, 1620.5, 2146.5
IM3	480.7, 557.2, 655.9, 885.0, 1578.9, 2029.6	TS9	670.4i, 572.8, 674.6, 769.9, 1140.8, 1348.9
IM4	181.8, 217.4, 600.1, 893.4, 1927.5, 2045.2	TS10	455.4i, 214.8, 599.8, 1158.2, 1457.3, 1745.6
IM5	222.8, 277.7, 565.8, 813.4, 1965.7, 2220.9		

i denotes the imaginary frequency and the value in bracket is the correspondent inner rotational inertia.

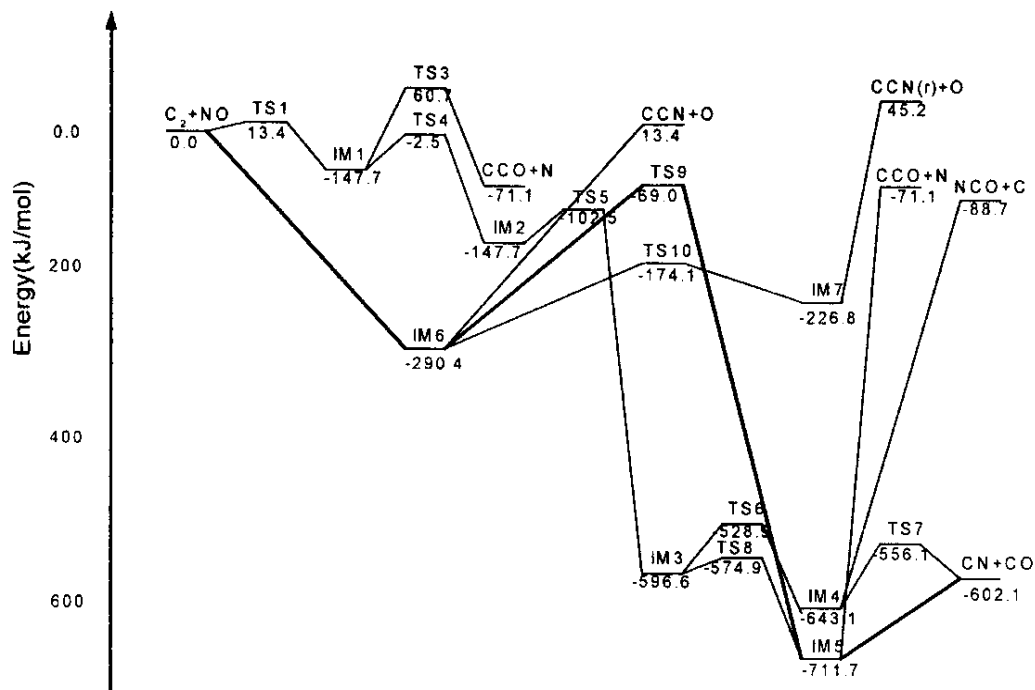


图 2  $C_2(a^3\Pi_u) + NO$  反应在 G2(MP2, CC)水平上的势能剖面图

粗线代表最有利的反应通道。

Fig. 2 The profile of potential energy surface for the mechanisms of the  $C_2(a^3\Pi_u) + NO$  reaction

The energies of the curves are based on energies at G2(MP2, CC) level.

The bold curve refers to the most favorable production pathway.

表 2 各物种的零点修正和相对能量( kJ/mol )  
Table 2 Relative energies and ZPE( in kJ/mol ) for various species

Species	ZPE	B3LYP/ 6-311G( d, p )	MP2/6 -311G( d, p )	MP2/6 -311 + G( d, p )	CCSD( T )/ 6-311G( d, p )	G2M( CC, MP2 )	Exp. <sup>[3]</sup>
<sup>3</sup> C <sub>2</sub> + NO	22.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CN + CO	26.4	-572.8	-546.0	-546.0	-589.1	-602.1	-603.3
<sup>3</sup> C + NCO	23.0	-110.5	-83.7	-80.8	-92.0	-88.7	-79.5
<sup>3</sup> O + CCN( r )	18.8	36.4	40.2	52.7	32.6	45.2	
<sup>3</sup> O + CCN	20.1	-15.1	81.2	101.3	-6.7	13.4	
<sup>3</sup> CCO + <sup>4</sup> N	23.4	-94.1	-110.0	-90.4	-103.8	-71.1	-64.0
IM1	28.0	-84.5	-3.3	-15.9	-25.1	-50.6	
IM2	29.7	-145.6	-78.7	-108.4	-105.0	-147.7	
IM3	37.2	-600.4	-610.0	-636.0	-557.3	-596.6	
IM4	35.1	-649.8	-642.2	-663.6	-608.8	-643.1	
IM5	36.4	-719.2	-671.5	-693.3	-677.0	-711.7	-717.9
IM6	33.0	-322.6	-266.5	-291.6	-251.9	-290.4	
IM7	33.4	-234.7	-164.4	-204.6	-173.2	-226.8	
TS1	23.8	7.9	118.8	106.3	39.3	13.4	
TS2	27.2	-85.4	-5.9	-18.4	-25.9	-51.5	
TS3	23.0	55.2	176.1	174.9	74.9	60.7	
TS4	24.7	-25.9	66.9	54.0	23.8	-2.5	
TS5	26.4	-100.8	31.4	2.9	-60.7	-102.5	
TS6	33.9	-539.3	-530.1	-552.7	-492.9	-528.9	
TS7	27.6	-553.1	-502.9	-508.8	-536.8	-556.1	
TS8	33.4	-579.5	-554.0	-579.5	-536.0	-574.9	
TS9	27.2	-55.2	38.9	6.7	-23.8	-69.0	
TS10	31.0	-186.6	-159.0	-188.7	-131.4	-174.1	

The total energy ( in hartree ) for the C<sub>2</sub>( a <sup>3</sup>Π<sub>u</sub> ) + NO system are the following : B3LYP/6-311G( d, p ) = -205.8633712 ;

MP2/6-311G( d, p ) = -205.3273274 ; MP2/6-311 + G( 3df, 2p ) = -205.4386497 ;

CCSD( T )/6-311G( d, p ) = -205.3824393 ; G2M( CC, MP2 ) = -205.529465.

的 O 原子进攻 C<sub>2</sub> 自由基形成 CCON 中间体的 CCON 机理 ; 另一种是 NO 中 N 原子进攻 C<sub>2</sub> 自由基形成 CCNO 中间体的 CCNO 机理. 下面将详细介绍这两种机理.

### 3.2.1 CCON 反应机理 :

( 1 ) C<sub>2</sub> + NO → CCON( IM1 ) : NO 中的 O 原子进攻 C<sub>2</sub> 自由基 , 经过过渡态 TS1 , 形成一无对称性且二面角 NOCC 为 118.5° 的中间物 IM1( CCON ) , 反应能垒只有 13.4 kJ/mol. 未反应前 , CC 键和 NO 键长分别为 1.306 和 1.148 Å , TS1 中 CC 键和 NO 键分别缩短了 0.052 和 0.005 Å , 形成中间体 IM1 后 , CC 键长变为 1.276 Å , 比 TS1 中 CC 键长长 0.012 Å , 比

C<sub>2</sub> 自由基中 CC 键长短 0.030 Å ; NO 键长变为 1.303 Å , 比 NO 分子中的 NO 键长 0.155 Å , 比 TS1 中的 NO 键长 0.16 Å . 平面构型的 CCON 是 C<sub>s</sub> 对称性 , 频率计算结果显示它存在一个虚频 , 标记为 TS2. 但能量计算时包含零点能 , TS2 的能量比 IM1 的能量略低. IRC 计算发现该过渡态 TS2 对应于 IM1 的内转动激发.

( 2 ) CCON 的异构和解离 : IM1 断裂 NO 键直接解离生成 <sup>3</sup>CCO + <sup>4</sup>N , 过渡态是 TS3 , 反应能垒约为 111.3 kJ/mol , TS3 的能量比反应物高 60.7 kJ/mol , 而产物 <sup>3</sup>CCO + <sup>4</sup>N 的能量比反应物低 71.1 kJ/mol , 所以 , 此解离过程是一个放热过程 , 反应速率呈正温

度效应. 产物  ${}^3CCO$  是一个处于  ${}^3\Sigma_g$  态的线形分子.

另一方面, IM1 可以经过过渡态 TS4 异构形成 IM2. 过渡态 TS4 的能量比反应物低 2.5 kJ/mol. 异构过程的能垒只有 48.1 kJ/mol, 低于分解通道, 所以 IM1 更容易发生异构反应. IM2 具有  $C_s$  对称性 ( ${}^2A'$ ). IM2 中的原子都在同一平面内, 其中 N、O 和 C 原子形成一个三元环. CO、CN 和 NO 键的键长分别为 1.397、1.378 和 1.413 Å, CC 键长为 1.317 Å, 比 IM1 中的 CC 键拉长了 0.041 Å.

(3) IM2 和 IM3 的异构: 当 IM2 中的 CC 键拉长到一定距离, CNO 三元环将破裂, 所以 IM2 不能解离生成 CNO 环和 C, 只能发生异构形成 IM3, 即迁移 CNO 环中的 N 原子到另一个 C 原子上形成 CCN 三元环, 连接他们的过渡态 TS5 具有星状结构, 在此结构中, C、N、O 三原子都与另一个 C 原子相连. IM3 则具有铲状结构, CCN 环像一个铲子而与其中一个 C 原子相连的 O 原子为铲柄. IM2 异构形成 IM3 的过程放出 448.9 kJ/mol 的热量, 是一个强放热过程. 而反应能垒只有 45.2 kJ/mol.

理由与 IM2 相似, IM3 也不能分解形成 CCN 环和 O 原子, 但可以断裂 CCN 环中的 CC 键发生异构化形成 IM4. 这一过程的过渡态 TS6 是一个平面分子, 具有  $C_s$  对称性 ( ${}^2A'$ ), 它的 CNC 键角为 103.6°, 而 CCO 几乎共线. 相对于 IM3 而言, IM3 异构形成 IM4 的反应能垒是 67.8 kJ/mol.

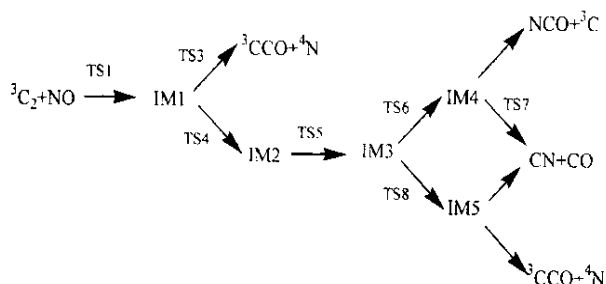
如果 IM3 中的三元环 CCN 断裂 CN 键, 则可异构化形成 IM5, 过渡态是 TS8. 与 TS6 相似, TS8 具有  $C_s$  对称性 ( ${}^2A'$ ). 相对于 IM3, IM3 异构形成 IM5 的反应能垒只有 21.8 kJ/mol, 比 IM3 异构形成 IM4 的能垒要低. 所以 IM3 更趋向于异构形成 IM5.

(4) IM4、IM5 的解离与异构: IM4 的能量比反应物低 711.7 kJ/mol, 比 IM3 稳定. IM4 断裂 CC 键, 生成产物 CN + CO, 这一过程的过渡态 TS7 具有疏松结构, 其即将断裂的 CN 键长为 2.088 Å. 相对于 IM4, 这一过程的反应能垒是 87.0 kJ/mol, 反应过程中放出 41.0 kJ/mol 的热量.

IM5 是一个比 IM4 还要稳定的分子. 若 IM5 断裂 CN 键也可以生成 CN + CO, 这是一个无垒过程, 且放出 109.6 kJ/mol 的热量. 所以与 IM4 的反应相比, 这一反应通道更为有利. IM4 和 IM5 还可以发生解离分别生成  ${}^3C + NCO$  和  ${}^3CCO + {}^4N$ . 这两个过程都是无垒吸热过程, 分别需要吸收 554.4 和 640.6 kJ/mol 的热量反应才能发生. 所以, 与生成 CN + CO

的反应通道相比这两个通道可以忽略.

CCON 反应机理概括如下:



综上所述, 该机理最有利的反应通道是:  $C_2 + NO \rightarrow TS1 \rightarrow IM1 \rightarrow TS4 \rightarrow IM2 \rightarrow TS5 \rightarrow IM3 \rightarrow TS8 \rightarrow IM5 \rightarrow CN + CO$ . 各物种的能量都比反应物的低, 除了 TS1 略高于反应物. 所以该反应通道的速率常数略显正温度效应.

### 3.2.2 CCNO 反应机理

(1)  ${}^3C_2 + NO \rightarrow CCNO$  (IM6): 当 NO 中的 N 原子进攻  ${}^3C_2$ , 可以形成中间物 IM6 (CCNO). 最初, 我们试图通过扫描 CN 键长以及 CN 键的其他构型参数来获得势能面, 但是, 因为 CN 键在某一特定值 1.2-N 位移将发生而没有成功. 为了解决这一难题, 我们在  $C_2$  的中心设置一个虚拟原子 X, 然后扫描 NX 键的键长和其他优化构型参数并绘制出势能面, 由势能面可以推断此反应通道是一个无垒过程. IM6 具有  $C_s$  对称性 ( ${}^2A'$ ), IM6 的能量比反应物的能量低 290.4 kJ/mol, 比 IM1 还稳定.

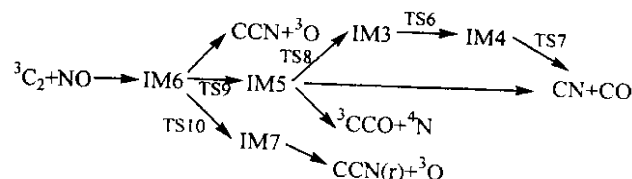
(2) IM6 的异构与解离通道: 研究发现 IM6 有三个可能的异构通道, 最有利的通道是异构并解离生成 CN + CO 产物的通道. 首先, IM6 异构化形成 IM5, 连接两者的过渡态 TS9 的能量比反应物低 69.0 kJ/mol. 相对于 IM6, 此过程的反应能垒为 221.3 kJ/mol. TS9 中的 CCN 和 CNO 键角都很小, 没有对称结构. TS9 中的四个原子形成一个菱形的四员环, 当反应势能面越过能垒, NO 键拉长最终断裂形成 IM5, 同时 CCN 键角增大. 这是一个强放热过程, 在此过程中放出 396.6 kJ/mol 的热量. 与 CCON 机理相同, IM5 可以通过断裂 CC 键生成 CN + CO, 也可以吸收足够的热量解离生成  ${}^3CCO + {}^4N$ . 另外, IM5 发生异构反应, 经过 TS8 过渡态形成 IM3, IM3 经过 TS6、IM4 和 TS7 最终生成 CN + CO.

IM6 还可以经过过渡态 TS10 异构化生成 IM7, 反应能垒为 136.0 kJ/mol. IM6 中, CCN 键角逐渐减小到 60°, C、C 和 N 原子形成一个三元环, 形成

IM7. O 原子与 N 原子相连, NO 键长为  $1.191 \text{ \AA}$ . IM7 吸收  $286.2 \text{ kJ/mol}$  的热量解离生成 CCN 环和  $^3\text{O}$  原子, 这是一个无垒反应. 因为需要吸收很高的热量才能反应, 所以, 与生成 CN + CO 的反应通道相比这是一个次要通道. 在我们的研究中没有发现 IM7 有其他反应.

最后, IM6 还可以解离生成 CCN 自由基和  $^3\text{O}$  原子. 这也是一个无垒过程, 但是需要吸收  $307.5 \text{ kJ/mol}$  的热量. 所以, 此通道可以忽略.

CCNO 反应机理如下:



在 CCNO 机理中, 生成产物 CN + CO 的通道也是最有利的通道. IM6 异构化形成 IM5 的反应是此通道的速控步.

比较两个机理, 发现不论反应经过 CCON 还是 CCNO, 生成产物 CN + CO 的通道都是最有利的通道. 但是由 N 原子进攻  $\text{C}_2$  经过 CCNO 中间体生成 CN + CO 的通道是该反应的主要通道, 该反应通道的入口势能面属于纯吸引型的无垒势能面; 虽然 O 原子进攻  $\text{C}_2$  自由基经过 CCON 中间体的通道, 最终产物也是 CN + CO, 但其入口通道存在  $13.4 \text{ kJ/mol}$  的能垒, 所以此通道处于次要地位.

需要指出的是, 三重态的  $\text{C}_2$  和二重态的 NO 反应存在另外一个四重态的反应势能面, 但我们通过计算表明通过四重态反应势能面的反应其入口反应的反应能垒远远大于二重态的入口反应的反应能垒, 从而其反应速率也会非常小, 因此, 我们没有考虑沿四重态势能面的反应.

## 4 结 论

通过 G2(CC, MP2) 理论计算表明  $\text{C}_2(a^3\Pi_u)$  自

由基与 NO 分子的反应存在两种机理和五个可能的反应通道, 其中生成 CN + CO 的通道是最有利的通道, CN + CO 产物主要是通过 NO 中的 N 原子进攻  $^3\text{C}_2$ , 生成中间体 CCNO 自由基, 然后再通过异构化及解离的机理产生.

## 参 考 文 献

- [1] Baranovski A P, McDonald J R. *J. Phys. Chem.*, 1977, **66**:3300
- [2] Gaydon A G, Wolfhard H G, *Flames*; Chapman and Hall: New York, 1979.
- [3] Kruse T, Roth P. *Int. J. Chem. Kin.*, 1999, **21**:11
- [4] Reisler H, Mangir M, Witig C. *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**:2109
- [5] Becker K H, Donner B, Dinis C M F, Geiger H, Schmidt F, Wiesen P. *Z. Phys. Chem.*, 2000, **214**:503
- [6] Ristanovic A, Fernandez A, Fontijn A. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**:8291
- [7] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**:5648; 1992, **96**:2155; 1992, **97**:9173
- [8] Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys. Rev.*, 1988, **B37**:785
- [9] Hehre W, Radom L, Schleyer P V R, Pople J. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley; New York, 1989.
- [10] Gonzalez C, Schlegel H B. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**:2154
- [11] Mebel A M, Morokuma K, Lin M C. *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**:7414
- [12] Mebel A M, Diau E W G, Lin M C, Morokuma K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**:9759
- [13] Siegbahn D E M, Blomberg M R A, Svensson M. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **223**:35
- [14] Schlegel H B. *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**:4530
- [15] Jensen F. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **169**:519
- [16] Frisch M J, *et al.* Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.