

硝酸溴与三重态氧原子反应机理的密度泛函研究*

张先燚^{a,b}, 阚瑞峰^a, 刘颖^a, 裴克梅^a, 李海洋^{a,c**}

(a. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031;

b. 安徽师范大学物理与电子信息学院, 芜湖 241000;

c. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要: 用密度泛函理论方法(B3LYP),在 6-311+G(d,p)水平上对硝酸溴与三重态氧原子的反应进行了研究,计算了反应中各驻点物种的平衡构型、振动频率、总能量和零点能(ZPE).对计算得到各可能反应途径的过渡态经内禀反应坐标分析加以证实,对反应途径中的键长和能量的变化作了 IRC 解析.在 B3LYP 优化的基础上利用了耦合簇理论方法(CCS(D))在 6-311+G(d,p)水平上对各驻点物种的单点能进行了修正.研究表明,存在三种可能的反应途径,其产物分别为: *cis*-BrONO 和 $^3\text{O}_2$ 、*trans*-BrONO 和 $^3\text{O}_2$ 以及 BrOO 和 NO_2 .其中第三个通道由于活化能垒较低,是主要反应.

关键词: BrONO₂; B3LYP 方法; 反应机理; 过渡态

中图分类号: O561.1; O643.12 文献标识码: A

Density Function Theory Study on the Mechanisms of Reaction of BrONO₂ with O(³P) *

Zhang Xianyi^{a,b}, Kan Ruifeng^a, Liu Ying^a, Pei Kemei^a, Li Haiyang^{a,c**}

(a. Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of

Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031;

b. College of Physics and Electronic Information, Anhui Normal University, Wuhu 241000;

c. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract The theoretic study of reaction between BrONO₂ and O(³P) is reported by using the molecular orbital *ab initio* and density function theory (DFT). Equilibrium structural parameters, harmonic vibrational frequencies, total energy and zero energy of reactants, transition states, intermediates and products during reactions are computed by B3LYP theory level with the basis set 6-311+G(d,p). The transition states and intermediates of the reaction are verified by frequency analysis, and the relationship of reactants, transition states, intermediates and products is affirmed by Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) calculation. The activation energy of the reaction has also been calculated. Based on the optimized structure, the single point energy of all species is obtained by CCSD (T) with the basis set 6-311+G(d,p). The results show that there are three exothermic channels and their corresponding products are: *cis*-BrONO + $^3\text{O}_2$, *trans*-BrONO + $^3\text{O}_2$ and BrOO + NO_2 . The activation energy of three channels is 91.58, 101.25, 51.17 kJ/mol under B3LYP and 141.19, 148.39, 103.21 kJ/mol under CCSD (T) theory level. The third channel is the dominant channel.

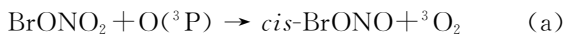
Keywords Bromine nitrate, B3LYP method, Reaction mechanism, Transition state

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20073042).

** Corresponding author, E-mail: hli@aiofm.ac.cn Received 18 August 2003; in final form 4 December 2003.

1 引 言

含溴化合物通常被认为和平流层中的臭氧耗减紧密相关,虽然这些化合物在平流层中的含量较少,但它们对臭氧的损耗比含氯化合物更为强烈^[1,2]. 硝酸溴(BrONO₂)作为活性溴原子和臭氧耗减催化循环圈中间体的“储库”在平流层中起着重要的作用^[3-6]. 大气中 BrONO₂ 主要是由 BrO 和 NO₂ 的均相复合反应形成的. 实验室研究主要集中在 BrO 与 NO₂ 反应形成 BrONO₂ 的动力学^[7-9]、BrONO₂ 吸收截面的定量测量^[10-12]、BrONO₂ 的光解量子产率^[5,13], 以及 BrONO₂ 的一些非均相反应等^[14,15]. 例如, Soller 等人测量了 248~355 nm 下 BrONO₂ 的光解量子产率^[13]. 通常认为平流层中 BrONO₂ 的消耗主要是通过其在气溶胶粒子表面的非均相反应完成的^[16], 而认为涉及 BrONO₂ 的气相反应对于 BrONO₂ 的消耗并不重要, 因此, 没有引起人们的足够重视. Harwood 等人测量了室温下基态溴原子和氯原子与 BrONO₂ 反应的速率常数^[5]. 由于光解作用, 平流层中的基态氧原子的含量较为丰富, Soller 等人认为基态氧原子与 BrONO₂ 的反应在平流层条件下十分重要, 可以作为平流层化学的一个模型反应. 他们测量了不同温度下(224~352 K)和不同压力下(2.1~33 kPa)基态溴原子、氯原子和氧原子与 BrONO₂ 反应的速率常数^[17]. 但对这些气相反应的研究主要集中在反应的宏观动力学性质, 而对于反应的微观机理却无详细报导. BrONO₂ 与基态氧原子可能的反应有:



本工作通过理论计算方法研究了具体的反应机理, 并从动力学角度确定了主要反应.

2 计算方法

本工作利用密度泛函理论, 在 B3LYP/6-311+G(d, p) 水平上, 用 Berny 能量梯度法优化了 BrONO₂ 与 O(³P) 反应中各驻点物种的几何构型, 其中过渡态和中间体均按三重态条件优化. 同时计算了各物种的谐振频率, 并由此来确认该驻点物种的性质. 在频率计算的基础上算出了各物种的零点能(ZPE). 各反应中间体、过渡态、反应物和产物的总能量也由 B3LYP 方法来计算. 各过渡态所连接

的反应通道经内禀反应坐标(IRC)计算并加以证实. 在 B3LYP/6-311+G(d, p) 优化的基础上, 用 CCSD(T)/6-311+G(d, p) 对各驻点物种进行了单点能计算. 所有的计算均是在 Gaussian 03 程序中利用 SGI3900 工作站完成的.

3 结果与讨论

3.1 反应机理分析

为了研究 BrONO₂ 与基态 O 原子的反应机理, 在 B3LYP/6-311+G(d, p) 水平上, 用能量梯度法全参数优化了反应途径势能面上各驻点物种(反应物、过渡态、中间体和产物)的几何构型. 计算结果显示, 三重态 O 原子与 BrONO₂ 反应存在三条反应通道, 各反应通道的微观机理如图 1 所示. 反应中各驻点物种(反应物、过渡态、中间体和产物)的几何构型参数列于表 1 中.

为了确保过渡态和中间体的真实性, 对所计算的过渡态和中间体均做了频率分析, 计算的相关结果见表 2. 结果表明: 过渡态均有且只有一个振动模式所对应的频率为虚频率, 说明过渡态是真实的; 中间体的振动频率则均为正值, 说明其确实为势能面上的稳定点. 内禀反应坐标(IRC)计算确认了反应物、过渡态、中间体和产物的相关性, 说明了过渡态和中间体均位于正确的反应途径上.

反应(a)的微观机理: 作为反应物之一的氧原子 O6 进攻 BrONO₂ 中与 N1 连接的氧原子 O2, 形成三重态过渡态 TSa, 经过 O6 进一步接近 O2, O2-N1 键拉长形成三重态中间体 IMa, 最后, O2 与 O6 成键, O2-N1 键完全断开形成产物 cis-BrONO 和三重态 O₂. 由相应的结构参数也可看出, 沿 TSa → IMa → P(a), O2 与 O6 的间距变化为 0.16267 → 0.12057 → 0.12054, 沿 R → TSa → IMa, O2 与 N1 的间距变化为 0.11917 → 0.13015 → 0.35959, 显然, 前者成键, 后者断键. 并且, 在此过程中, N1-O4 的键长逐渐缩短, 与 N1-O3 的键长逐渐接近, 表明反应确实向产物方向进行. 为了深入认识 O 原子与 BrONO₂ 之间相互作用时的特点, 以及作用时对其他结构参数的影响, 尤其是对键长的影响, 本工作在 6-311+G(d, p) 基组水平上, 对各反应通道沿反应极小能量途径, 计算了两者相互作用时分子中结构参数(键长)的变化. 图 2a 是在 B3LYP/6-311+G(d, p) 水平上给出的 N1-O2、N1-O3、O2-O6

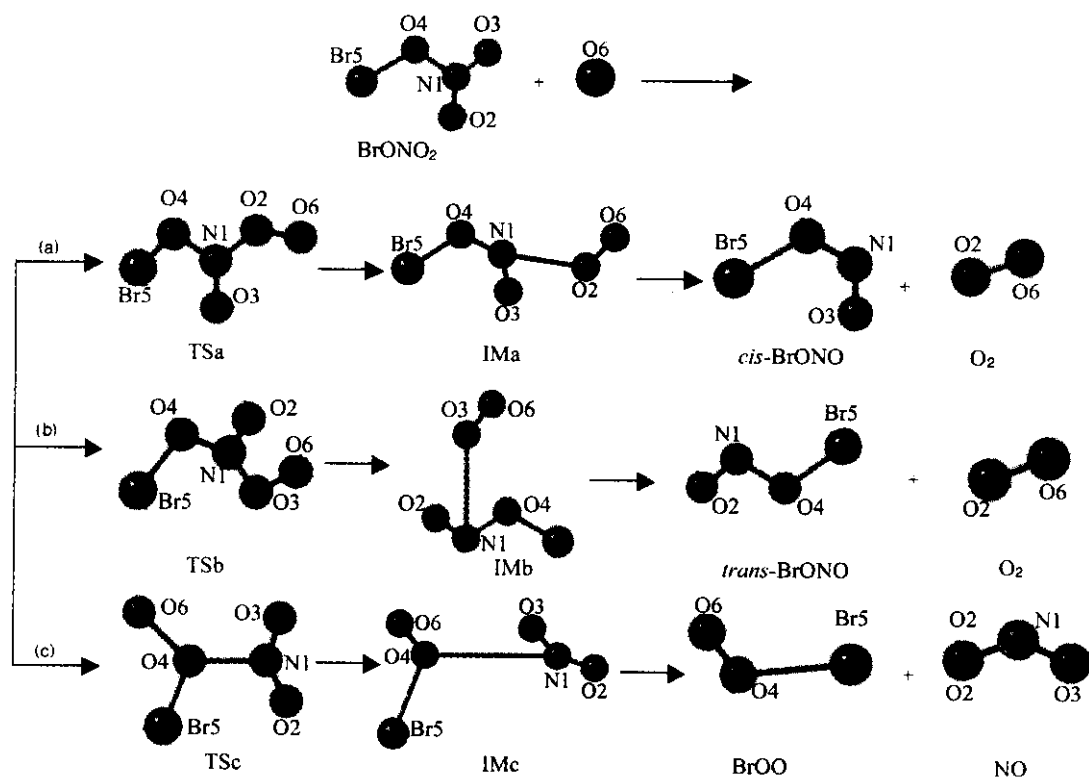
图 1 $O + BrONO_2$ 的反应机理示意图

Fig. 1 Reaction mechanism of all the reactions

表 1 反应物 R、过渡态 TS、中间体 IM、产物 P 的键长 R (nm)、键角 A 和二面角 D ($^\circ$)Table 1 The bond length; nm, band angles and dihedral angles; ($^\circ$) of reactants, transition states, intermediates and products

	R	TSa	IMa	P(a)	TSb	IMb	P(b)	TSc	IMc	P(c)
R_{12}	0.1192	0.1302	0.3596	—	0.1209	0.1153	0.1153	0.1180	0.1193	0.1193
R_{13}	0.1193	0.1205	0.1176	0.1176	0.1304	0.3840	—	0.1176	0.1194	0.1193
R_{14}	0.1483	0.1363	0.1310	0.1309	0.1435	0.1499	0.1497	0.1919	0.4020	—
R_{15}	0.1865	0.1957	0.1979	0.1981	0.1881	0.1863	0.1864	0.1854	0.2553	0.2558
R_{16}	—	—	—	—	—	—	—	0.1791	0.1199	0.1199
R_{26}	—	0.1627	0.1206	0.1206	—	—	—	—	—	—
R_{36}	—	—	—	—	0.1589	0.1206	0.1206	—	—	—
A_{312}	132.76	125.01	95.32	—	125.36	81.07	—	137.49	134.34	134.35
A_{412}	118.20	111.23	131.81	—	113.37	108.19	108.24	114.72	148.02	—
A_{541}	115.50	114.76	118.67	118.54	114.43	111.70	111.63	111.83	111.63	—
A_{621}	—	111.69	104.79	—	—	—	—	—	—	—
A_{631}	—	—	—	—	112.61	118.04	—	—	—	—
A_{641}	—	—	—	—	—	—	—	134.07	128.76	—
D_{4123}	180.00	-170.75	-140.99	—	152.35	65.29	—	179.98	-74.58	—
D_{5412}	-0.02	133.56	133.00	—	161.44	179.89	179.98	0.06	-56.18	—
D_{6213}	—	68.27	-118.27	—	—	—	—	—	—	—
D_{6312}	—	—	—	—	69.71	98.35	—	—	—	—
D_{6412}	—	—	—	—	—	—	—	-179.92	128.02	—

表 2 B3LYP/6-311+ G(d,p)水平上各相关反应物、过渡态、中间体及产物的谐振频率

Table 2 The calculated harmonic vibrational frequencies of reactants, transition states, intermediates and products

Species	Harmonic vibrational frequencies/cm ⁻¹
BrONO ₂	114.13, 201.88, 391.87, 548.33, 733.32, 743.58, 817.39, 1330.60, 1768.23
TSa	876.21i, 56.05, 95.31, 176.35, 270.99, 322.18, 534.18, 626.74, 676.11, 840.61, 1003.58, 1532.27
IMa	12.75, 21.32, 27.26, 37.44, 47.83, 177.62, 368.99, 437.19, 760.10, 881.82, 1633.94, 1690.98
<i>cis</i> -BrONO	172.14, 344.83, 437.41, 761.41, 761.56, 881.26, 1691.71
O ₂	1633.45
TSb	878.03i, 58.83, 134.04, 199.61, 256.90, 387.52, 576.24, 613.59, 696.12, 785.61, 996.29, 1509.97
IMb	5.07, 18.37, 21.79, 35.24, 49.63, 171.78, 221.22, 392.18, 582.09, 862.65, 1634.79, 1826.29
<i>trans</i> -BrONO	169.23, 220.91, 394.57, 575.40, 862.83, 1824.83
TS _c	593.46i, 36.48, 89.07, 149.13, 153.78, 247.21, 293.52, 476.66, 576.31, 758.36, 1362.96, 1848.51
IM _c	10.32, 16.15, 18.34, 20.12, 25.69, 30.04, 65.34, 241.57, 764.88, 1391.70, 1601.15, 1701.78
BrOO	89.07, 243.03, 1600.35
NO ₂	764.77, 1391.94, 1702.38

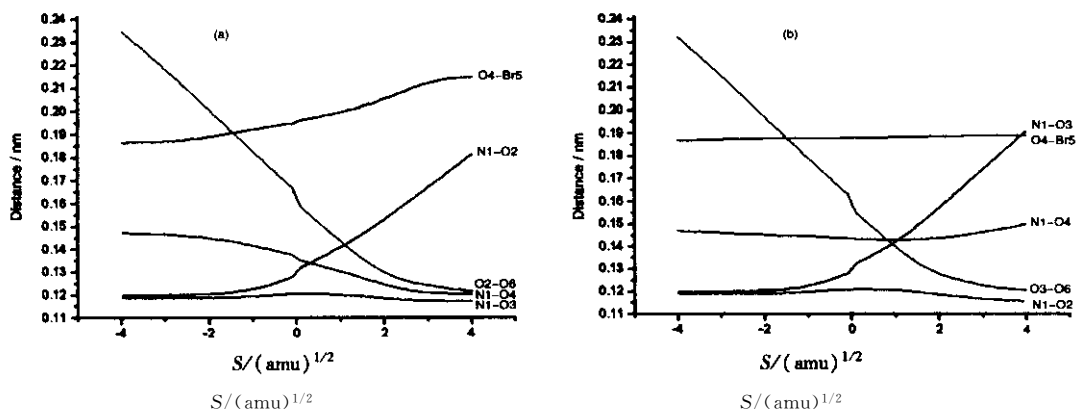


图 2 主要化学键键长沿反应坐标变化

Fig. 2 Change of main bond lengths as a function of reaction coordination

等化学键键长沿 IRC 的变化。结果表明,键长变化主要发生在 N1-O2 和 O2-O6 之间,在过渡态(反应坐标 $s=0$)前, O2-O6 的键长缩短的斜率大于 N1-O2 的键长拉长的斜率。因此,过渡态前,主要是 O6 向 O2 的进攻。过渡态后, O2-O6 键长的变化趋缓,键的变化则以 N1-O2 键的拉伸为主。这与从反应物经过过渡态和中间体到产物过程中键长的变化情况也是一致的。整个反应过程以 N1-O2 键的断裂,同时 O2-O6 键生成的协同方式进行。另外,在反应过程中, N1-O2 键的变化对 N1-O3、N1-O4 和 O4-Br5 等键长产生的影响不大。

反应(b)的微观机理:反应(b)的微观机理与反应(a)相似。氧原子 O6 进攻 BrONO₂ 中与 N1 连接的 O3,经过三重态过渡态 TSb 和中间体 IMb,最后

生成 *trans*-BrONO 和 ³O₂。沿反应物 → 过渡态 → 中间体, N1-O3 键长的变化为 0.11931 → 0.13041 → 0.38401,沿过渡态 → 中间体 → 产物, O3-O6 键长的变化为 0.15887 → 0.12056 → 0.12054,这表明反应确实向产物方向进行。图 2b 给出 N1-O3、O3-O6、N1-O2 等化学键键长沿 IRC 的变化情况,可以看出,沿反应坐标键长的变化规律与反应(a)极为相似。在过渡态前,主要是 O6 向 O3 的进攻,过渡态后, O3-O6 键长的变化趋缓,键的变化则以 N1-O3 键的拉伸为主。因此,对于反应通道(b),反应是以 N1-O3 键的断裂,同时 O3-O6 键生成的协同方式进行的。

反应(c)的微观机理:在反应(c)中,氧原子 O6 进攻与 BrONO₂ 中与 N1 相连的氧原子 O4,形成三

重态过渡态 TSc, 经过 O6 进一步接近 O4, N1-O4 键拉长形成三重态中间体 IMc, 随后, O6 与 O4 成键, N1 与 O4 断键, 从而形成产物 BrOO 和 NO₂. 图 3 给出了反应过程中 N1-O4、O4-O6、N1-O-

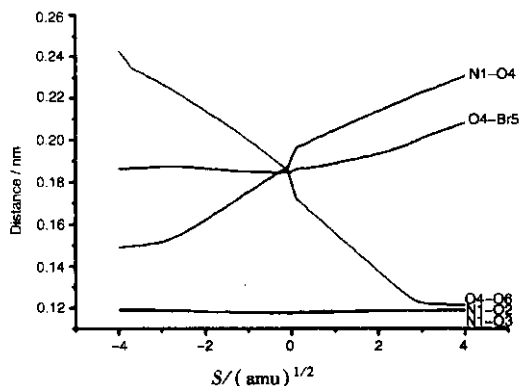


图 3 反应通道(c)主要化学键键长沿反应坐标变化

Fig. 3 Change of main bond lengths as a function of reaction coordination of channels c

O2 等化学键键长沿 IRC 的变化情况, 可见, 在反应 (c) 中, 有关化学键沿 IRC 的变化规律与反应 (a) 和 (b) 有较大的不同, 对于反应 (c) 中, 不论是在过渡态前还是在过渡态后, N1-O4 拉长的斜率和 O4-O6 键缩短的斜率基本相同. 从反应过程中键长的变化可以看出, 沿反应物 → 过渡态 → 中间体, O1-O4 键长的变化为 0.14829 → 0.19194 → 0.40201, 沿过渡态 → 中间体 → 产物, O4-O6 键长的变化为 0.17911 → 0.11987 → 0.11994, 显然, 前者断键, 后者成键, 反应确实向产物的方向进行.

另外, 我们还对各过渡态做了振动分析. 过渡态的虚振动频率分别为 TSa: 867.2113i cm⁻¹; TSb:

878.0267i cm⁻¹; TSc: 593.4598i cm⁻¹. 振动分析表明过渡态的虚振动模式的位移向量正向都指向产物, 其反向均指向反应物. 这表明这些驻点均位于正确的反应途径上.

3.2 反应路径的能量变化

在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平上计算了反应物、中间体、过渡态和产物的总能量、零点能 (ZPE), 计算的结果列于表 3 中. 为了比较反应的能量变化特征, 我们以反应物能量作为参比, 计算出各物种的相对能量, 结果也列于表 3 中. 其中 E_1 是考虑了零点能修正后的总能量, ΔE_1 是计算得到的相对能量. 另外, 为了获得沿反应途径的能量变化曲线, 我们进行了内禀反应坐标计算. 计算分别从过渡态 TSa、TSb 和 TSc 开始, 沿最小能量途径向前后各扫描 40 点. 得到的结果如图 4 所示.

反应的能垒(理论计算活化能) E_a 由下式求得:

$$E_a = E_a^0 + (E_v)_{\text{TS}} - (E_v)_{\text{R}}$$

其中, E_a^0 为未经校正的能垒; $(E_v)_{\text{TS}}$ 和 $(E_v)_{\text{R}}$ 分别为过渡态和反应物的零点振动能. 计算可得反应的三个通道 (a)、(b)、(c) 的活化能垒分别为 91.58、101.25 和 51.17 kJ/mol. 从动力学角度, 反应通道 (c) 较易发生. 另外, 反应的三个通道均是放热的, 放出的热量分别为 233.03、209.35、178.82 kJ/mol. 可见, 通道 (a) 和 (b) 虽然均是夺取 BrONO₂ 中的一个氧原子, 但通道 (a) 的活化能垒较低且放热量较大, 说明通道 (a) 比 (b) 更具有优势.

由 IRC 能量走向曲线也可以看出, 通道 (a) 和

表 3 各物种的总能量和相对能量

Table 3 Energies and relative energies of reactants, transition states, intermediates and products

Species	E_1 /B3LYP ^a	E_1 +ZPE ^b	ΔE_1^c /B3LYP	E /CCSD(T)	ΔE^c /CCSD(T)
BrONO ₂ +O	-2929.5540957	-2929.5392507	0	-2927.1421012	0
TSa	-2929.5180326	-2929.504337	91.58	-2927.0882752	141.19
IMa	-2929.6416804	-2929.6280672	-232.96	-2927.2207514	-206.29
TSb	-2929.5145236	-2929.5006488	101.25	-2927.0855246	148.39
IMb	-2929.6321671	-2929.6191713	-209.63	-2927.2161302	-194.18
TSc	-2929.5331192	-2929.5197412	51.17	-2927.1027533	103.21
IMc	-2929.6208192	-2929.6076754	-179.48	-2927.195302	-139.55
<i>cis</i> -BrONO+O ₂	-2929.6413159	-2929.6280937	-233.03	-2927.2194421	-202.86
<i>trans</i> -BrONO+O ₂	-2929.6317466	-2929.6190634	-209.35	-2927.2143986	-189.64
BrOO+NO ₂	-2929.6203564	-2929.6074263	-178.82	-2927.1938793	-135.81

a. Total energy, unit: 2.6230×10^3 kJ/mol. b. ZPE corrected by 0.98, unit: 2.6230×10^3 kJ/mol. c. Relative energy, unit: kJ/mol.

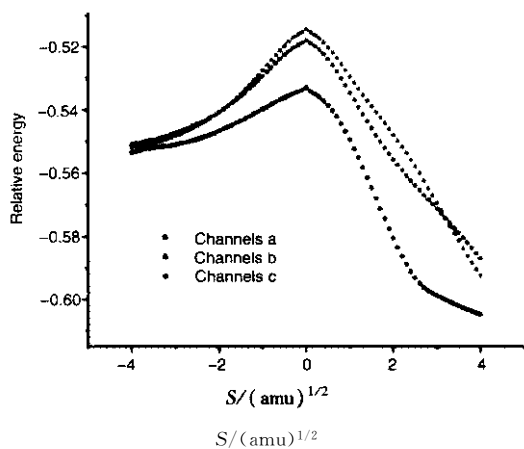


图 4 相对能量沿 IRC 的变化

Fig. 4 Changes of the relative energy as a function of s

(b)的能量随反应坐标的变化趋势在过渡态前后均较快,而通道(c)在过渡态前能量随反应进程的变化很小,在过渡态之后,能量下降很快,这也说明了通道(c)由于达到过渡态所需能量低而容易进行.为了比较能量,我们利用 CCSD(T)理论,基于 6-311+G(d,p)基组对各驻点物种进行了单点能计算,计算结果也列于表 3 中.图 5 给出了这种方法下以反应物为参比,反应中各驻点沿反应途径的能量变化.从两种理论方法计算的结果比较,定性上的结论并没有变化.通道(c)要跨越 103.21 kJ/mol 的能垒,与通道(a)和(b)相比,反应更容易发生.通道(a)(141.19 kJ/mol)要跨越的能垒比通道(b)略低(148.39 kJ/mol),且反应放热更大.

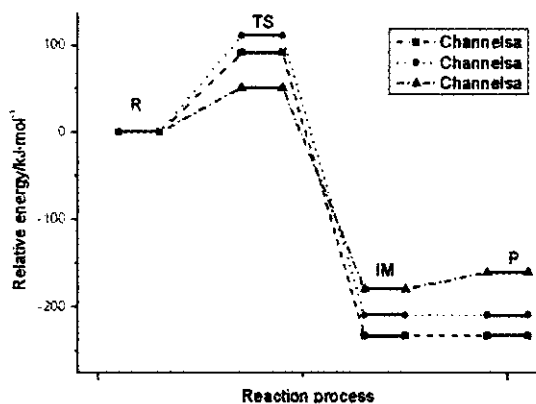


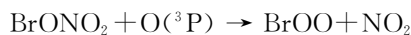
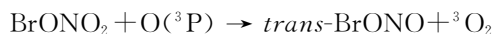
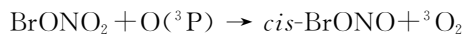
图 5 反应途径能量变化示意图

Fig. 5 The energy change of the reaction routes of all the reactions

4 结论

在 B3LYP/6-311+G(d,p)水平上研究了硝酸

溴和三重态氧原子的反应,得到了三个反应通道:



我们对各驻点作了振动分析,确认了过渡态,并进行了内禀反应坐标计算确认了过渡态所连接的反应通道.三个反应通道虽然都是进攻 BrONO_2 中的 O 原子,但对于进攻不同位置的 O 原子反应的难易程度并不相同.动力学分析表明,第三个反应通道由于活化能垒最低是反应的主要通道.而通道(a)由于活化能垒较低且反应放热较大比通道(b)更易发生.

参考文献

- [1] Yagi K, Williams J, Wang N Y. *Science*, 1995, **267**: 1979
- [2] DeMore W B, Sander S P, Golden D M, *et al.* Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation Number II, Dec. 15 1994; NASA JPL Publication 94-26
- [3] Garcia R R, Solomon S. *J. Geophys. Res.*, 1994, **99**: 12937
- [4] Lary D J. *J. Geophys. Res.*, 1997, **102**: 21515
- [5] Harwood M H, Burkholder J B, Ravishankara A R. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**: 1309
- [6] Solomon S. *Rev. Geophys.*, 1999, **37**: 275
- [7] Sander S P, Ray G W, Watson R T. *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**: 199
- [8] Danis F, Caralp F, Masanet J, Lesclaux R. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **167**: 450
- [9] Thorn R P, Daykin E P, Wine P H. *Int. J. Chem. Kinetic.*, 1993, **25**: 521
- [10] Spencer J E, Rowland F S. *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**: 7
- [11] Burkholder J B, Ravishankara A R, Solomon S. *J. Geophys. Res.*, 1995, **100**: 16793
- [12] Deters B, Burrows J P, Orphai J. *J. Geophys. Res.*, 1998, **103**: 3563
- [13] Soller R, Nicovich J M, Wine P H. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**: 8378
- [14] Hanson D R, Ravishankara A R. *Geophys. Res. Lett.*, 1995, **22**: 385
- [15] Hanson D R, Ravishankara A R, Lovejoy E R. *J. Geophys. Res.*, 1996, **101**: 9063
- [16] Arnaud A, Michel J R. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**: 5891
- [17] Soller R, Nicovich J M, Wine P H. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**: 1416