

## CH 自由基和 NO<sub>2</sub> 反应研究

### I. 反应的热力学计算

朱卡克 甘正汀 苏克和 王育彬 文振翼\*

(西北大学现代物理研究所 西安 710069)

**摘要** 探讨了 CH 自由基与 NO<sub>2</sub> 反应的可能路径,通过计算确定了反应物,产物和稳定中间体的电子状态和平衡构型,并运用 Gaussian-3 方法和 MRCISD 方法对可能的反应路径进行了热力学计算.在多数情况下与实验值符合较好.对于个别与理论计算差别较大的实验值进行了评述.

**关键词** CH 自由基, NO<sub>2</sub>, 反应焓变, Gaussian-3(G3) 方法

## An *Ab Initio* Study on the Reaction of CH and NO<sub>2</sub>

### I. Thermodynamics of the Reaction

ZHU Ka-Ke GAN Zheng-Ting SU Ke-He WANG Yu-Bin WEN Zhen-Yi\*

(Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an, 710069)

**Abstract** The possible products and intermediates of the title reaction were studied theoretically by means of the Gaussian-3 model calculation. The stationary structures and the electronic states of the reactants, products and intermediates were found. Their energies were detected. The thermodynamics of possible reactions are discussed. The calculated results were in good agreement with the recent experimental ones. Some of the extraordinary values were also studied by MRCISD method, and finally the discrepancies were discussed.

**Keywords** CH free radical, NO<sub>2</sub>, reaction enthalpy, Gaussian-3(G3) model.

在气相燃烧反应的烃类裂解时经常形成一些自由基,这些自由基决定着燃烧反应的产物,因而在近年的实验和理论研究中倍受重视,其中尤以 CH<sub>4</sub> 裂解形成的自由基为最.而含氮氧化物 NO<sub>x</sub> 则是大气污染的主要成分之一,怎样通过再燃烧消除这些污染物,近几年一直是环境科学和化学动力学研究的热点. CH 自由基与 NO<sup>[1~3]</sup>, N<sub>2</sub><sup>[3,4]</sup> 和 N<sup>[5,6]</sup> 的动力学已有实验和理论描述, Brownsword 等<sup>[5]</sup>测定了 CH 自由基与 N 原子在 216~584K 的反应速率常数, Okada 等<sup>[2]</sup>对 CH 自由基与 NO 及 O<sub>2</sub> 在 (297 ± 5) K 的反应速率常数进行了测定. Becker 等则对 CH 自由基与 N<sub>2</sub> 的反应速率进行了测定.除了以上实验工

作外, Rayez 等<sup>[6]</sup>对 CH 与 N 原子的势能面进行了量子化学从头算研究, Marchand 等对 CH 和 NO 的反应进行了从头算研究.但 CH 与 NO<sub>2</sub> 的反应动力学只是在最近才有了实验的研究<sup>[7]</sup>,并且只报道了产物的比例,建议了可能的反应机理.这些工作一方面为环境污染的消除提供了可能的借鉴,另一方面作为化学机理的一部分,其重要性也是不言而喻的.然而国内外仍未见 CH 与 NO<sub>2</sub> 的精确从头算研究报道.为了精确地阐明这一反应的机理,解释实验得到的结果,我们开展了这一反应的量子化学计算,期望能通过理论确定反应的中间体和反应通道以及主要产物,从而对燃烧过程中这一反应的机理做出阐述.作

\* E-mail: wzy@nwu.edu.cn

收稿日期: 1999-08-24, 修回日期: 1999-11-23, 定稿日期: 2000-01-16, 国家自然科学基金(2977035)项目

(Received August 24, 1999. Revised November 23, 1999. Accepted January 16, 2000)

为前期工作,本文报道了所有可能的反应路径的热力学计算,并与实验值进行了比较.此外我们还通过优化发现了一些稳定的中间体,本文报道了这些中间体的构型和热力学性质.通过这些工作,对下一步的动力学研究提供了方向.

## 1 计算方法

本文的计算采用了最新的模型计算方法——G3<sup>[8]</sup>方法,这种方法是在 G2<sup>[9]</sup>基础上改进而来的,其可靠性优于 G2. 计算过程为:先在 HF/6-31G(d) 基础上(表示用 Hartree-Fock 方法在 6-31G(d) 基组上计算,余类推)进行构型优化并计算出零点能校正值  $E(\text{ZPE})$ ,然后在 MP2(full)/6-31G(d) 水平上进行构型优化,在此构型基础上进行以下的单点能量计算,其最终能量可表示如下:

$$\begin{aligned} E(\text{G3}) = & E[\text{MP4/6-31+G(d)}] - E[\text{MP2/6-31} \\ & + \text{G(d)}] + E[\text{MP4/6-31G(2df,p)}] \\ & - E[\text{MP2/6-31G(2df,p)}] \\ & + E[\text{QCISD(T)/6-31G(d)}] \\ & - 2E[\text{MP4/6-31G(d)}] \\ & + E[\text{MP2/6-31G(d)}] + \Delta E(\text{SO}) \\ & + E(\text{HLC}) + E(\text{ZPE}) \\ & + E[\text{MP2(full)/G3 large}] \end{aligned} \quad (1)$$

式中各能量项的计算水平和基组写在括号中.  $\Delta E(\text{SO})$  表示旋轨作用校正,此项与最后一项为 G3 方法所特有,其中 G3 large 是 G3 中新定义的大基组<sup>[10]</sup>.  $E(\text{ZPE})$  代表零点能校正,  $E(\text{HLC})$  代表高级能量校正项,与 G2 不同,在 G3 中,  $E(\text{HLC})$  对于分子和原子有不同的计算公式,

$$\text{分子: } E(\text{HLC}) = [-6.386N_{\beta} - 2.977(N_{\alpha} - N_{\beta})]/1000 \quad (2)$$

$$\text{原子: } E(\text{HLC}) = [-6.219N_{\beta} - 1.185(N_{\alpha} - N_{\beta})]/1000 \quad (3)$$

式中  $N_{\alpha}$ ,  $N_{\beta}$  分别代表  $\alpha$  电子和  $\beta$  电子的数目. 计算的 G3 能量加以热力学校正,可得到各个物质的焓值,从而可以得到各反应的焓变值. 其中单点能量计算用 MP2(full)/6-31G(d) 得到的构型. 所有工作用 Gaussian 98<sup>[8]</sup> 在 Pentium- II 上完成.

## 2 结果和讨论

### 2.1 反应物、产物及稳定中间体的优化构型

为了与 G3 方法的能量计算在构型上保持一

致,采用 MP2(full)/6-31G(d) 进行构型优化,所得到的稳定构型,包括反应物和可能的产物列在表 1.

表 1 反应物和产物的优化构型

分子式	构型参数
CH	C—H=0.1120
NO <sub>2</sub>	N—O=0.1216 A(O,N,O)=133.76
NH	N—H=0.1038
CO <sub>2</sub>	C—O=0.1179 A(O,C,O)=180.00
HNO	H—N=0.1058 N—O=0.1236 A(H,N,O)=107.46
CO	C—O=0.1105
HCO	H—C=0.1123 C—O=0.1191 A(H,C,O)=123.34
NO	N—O=0.1143
HCN	H—C=0.1069 C—N=0.1176 A(H,C,N)=180.00
O <sub>2</sub>	O—O=0.1274
NCO	N—C=0.1225 C—O=0.1148 A(N,C,O)=180.00
OH	O—H=0.0979
CN	C—N=0.1135
HO <sub>2</sub>	H—O=0.0983 O—O=0.1325 A(H,O,O)=104.56
HON	H—O=0.1700 O—N=0.1147 A(H,O,N)=180.00
HCNO	H—C=0.1067 N—O=0.1200 C—N=0.1195
	A(H,C,N)=151.22
	A(C,N,O)=187.38 D(N,C,O,H)=188.31
HNCO	H—N=0.1008 N—C=0.1224 C—O=0.1184
	A(H,N,C)=125.91
	A(N,C,O)=180.11 D(N,C,O,H)=188.31

A—B 表示 A 和 B 两个原子之间的距离; A(A,B,C) 表示 A, B, C 三个原子之间的夹角; D(A,B,C,D) 表示 A, B, C 所成的面与 B, C, D 所成面的夹角; 键长单位: nm; 键角和两面角单位: (°).

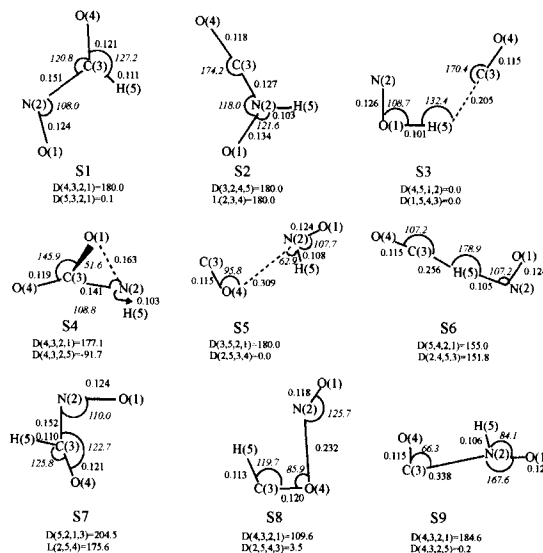


图 1 稳定中间体的构型

S1 ~ S9 代表 5 个原子形成的稳定中间体; 斜体字代表键角 (°); 正体字代表键长 (nm); D(A,B,C,D) 表示 A, B, C 所成的面与 B, C, D 所成面的夹角; L(A,B,C) 表示三个原子间夹角

图 1 中给出了我们找到的九个稳定中间体 (S1 ~ S9) 的构型. 根据我们的设想, CH 自由基可能从 O 原子或 N 原子上进攻 NO<sub>2</sub>, 我们让 CH 自由基从不同角度不同位置分别靠近不同的原子, 通过优化得到了这些稳定的构型. 同样在 MP2(full)/6-31G(d) 水平上经过频率分析验证, 所有频率都为正值, 说明这些构型都是稳定的.

图 1 是这些稳定中间体的基电子态的构型,它们对于联系反应物和产物有着重要的意义,我们将在下一步的动力学研究中寻找中间体之间以及中间体与反应物和产物之间的过渡态,以期达到确定活化能和反应速率常数的目的,为进一步确定可以和实验相比较的产物比例,从而给出这一反应的理论解释.但是,在研究化学反应动力学之前,我们必须确定了反应物,中间体和可能的产物的精确能量,从热力学方面考察可能的反应通道.

## 2.2 分子的电子态、G3 能量及焓值

在确定了反应物,产物及中间体基态的优化构型之后,我们进一步计算了能量值和焓值.表 2 列出了该反应的反应物,各种可能产物,以及我们所发现的稳定中间体的电子态, G3 能量和焓值.

表 2 分子的 G3 能量值(单位: a. u.)

分子	电子态	E(G3)	H
CH	<sup>2</sup> Π	- 38.45831	- 38.45596
NO <sub>2</sub>	<sup>2</sup> A <sub>1</sub>	- 204.97960	- 204.97570
NH	<sup>1</sup> Π	- 55.07274	- 55.06841
HNO	<sup>1</sup> A'	- 130.40870	- 130.40490
CO <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	- 188.49390	- 188.49030
CO	<sup>1</sup> Σ	- 113.26740	- 113.26410
HCO	<sup>2</sup> A'	- 113.79150	- 113.78770
NO	<sup>2</sup> Π	- 129.83390	- 129.83060
HCN	<sup>1</sup> Σ	- 93.37542	- 93.37196
O <sub>2</sub>	<sup>3</sup> Σ	- 150.24760	- 150.24490
HON	<sup>1</sup> A'	- 130.34170	- 130.33790
NCO	<sup>2</sup> Σ	- 167.92080	- 167.91710
OH	<sup>2</sup> Π	- 75.69491	- 75.69160
HCNO	<sup>1</sup> Σ	- 168.48590	- 168.48150
HNCO	<sup>1</sup> A'	- 168.59530	- 168.59110
CN	<sup>2</sup> Π	- 92.67345	- 92.67014
HO <sub>2</sub>	<sup>2</sup> A'	- 150.82690	- 150.82310
O	<sup>3</sup> P	- 75.03100	- 75.02790
H	<sup>2</sup> S	- 0.50604	- 0.50368
H <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	- 1.17376	- 1.17046
N <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	- 109.48401	- 109.48070
S1	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	- 243.66622	- 243.63510
S2	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	- 243.63998	- 243.63510
S3	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	- 243.61280	- 243.60600
S4	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	- 243.68540	- 243.68120
S5	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	- 243.36740	- 243.66680
S6	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	- 243.67456	- 243.66700
S7	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	- 243.66319	- 243.65840
S8	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	- 243.61404	- 243.60820
S9	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	- 243.66770	- 243.66670

1 a. u. = 2624.87 kJ/mol.

## 3.3 可能反应通道的焓变及其与实验值的比较

在以上计算的基础上,可以得到各个可能反应通道的焓变值,表 3 列出了可能反应途径的焓变计算结果及实验数据,这些实验数据是从文献[11]的

各相关物质的实验生成焓计算得来.但有个别物质的生成焓在文献[11]中没有列出,故涉及该物质反应通道的实验数据没有给出.

由表 3 的计算值与实验值的比较可以看出,对已有实验数据的通道而言, G3 方法的理论值多数与实验值符合在 8 kJ/mol 之内,有的甚至达到化学精度,我们有理由相信所确定的稳定构型和所计算的热力学数据.在表 3 中有四个反应(即反应 2, 6, 7 和 9)的理论与实验焓变差异比较大.这些大的差异主要来自某些产物的生成焓.现分别讨论如下:

(1)反应 2 的生成物为 HNO 和 CO, CO 生成焓的理论与实验值差异不大. HNO 的理论生成焓是 113.13 kJ/mol, 而实验值则是 100.0 kJ/mol, 此反应实验与理论焓变的差异主要来自 HNO 的生成焓.考虑到 G3 方法的整体精度,我们认为有必要对它做重新测定.

(2)反应 6 的焓变差异是由于 NCO 的生成焓测定值引起的,其中的实验值<sup>[11]</sup>是 (154 ± 14) kJ/mol, 但若用另一个实验值<sup>[12]</sup> 131.38 kJ/mol, 得到焓变值为 459.4 kJ/mol, 与理论值的差别接近化学精度,所以理论计算更支持后者.

(3)反应 7 的情况与反应 6 类似,生成物中 O 生成焓理论值和实验值差别不大,分别为 - 248.00 kJ/mol 和 (- 249.2 ± 0.1) kJ/mol. 而反应 7 除了表 3 的实验值外,还可从文献[13]的 HCNO 生成焓算得另一个实验值 - 203.7 kJ/mol, 与理论值的差别在化学精度之内.因此反应 7 的后一焓变测定值更值得推荐.

(4)反应 9 的理论与实验值相差 21.9 kJ/mol, 两种生成物 CN 和 HO<sub>2</sub> 的生成焓都与此差异有关, HO<sub>2</sub> 的理论生成焓是 18.44 kJ/mol, 而实验值为 10.5 kJ/mol, 有 7.94 kJ/mol 的不确定性.其余 13.0 kJ/mol 左右的理论与实验之间的焓变差可能由 CN 生成焓值的不确定性所引起.

表 3 反应焓变(kJ/mol)

序号	反应	实验值 <sup>[11]</sup>	理论值
1	CH + NO <sub>2</sub> → NH + CO <sub>2</sub>	- 645.9	- 650.4
2	CH + NO <sub>2</sub> → HNO + CO	- 639.5	- 622.5
3	CH + NO <sub>2</sub> → HCO + NO	- 492.9	- 489.6
4	CH + NO <sub>2</sub> → HCN + O <sub>2</sub>	- 493.9	- 485.8
5	CH + NO <sub>2</sub> → H + NO + CO	- 430.3	- 437.3
6	CH + NO <sub>2</sub> → NCO + OH	- 436.0	- 464.4
7	CH + NO <sub>2</sub> → HCNO + O	- 161.8	- 203.9
8	CH + NO <sub>2</sub> → HNCO + O	- 484.8	- 491.4
9	CH + NO <sub>2</sub> → CN + HO <sub>2</sub>	- 183.4	- 161.5
10	CH + NO <sub>2</sub> → HON + CO		- 446.8

为了验证 G3 的计算,除了与实验比较外,我们还应用自编的程序 CGUGA<sup>[14]</sup> 对这一反应作了 MRCISD 计算. 计算过程为:取基组 6-311++G(d,p),首先做单参考态 CISD 计算,从输出的 CI 波函数中选取系数的绝对值大于 0.04 的组态作为参考函数,再完成 MRCISD 计算. 计算时各分子取 MP2/6-31G(d) 优化构型,计算得到的能量还需要应用 Davidson 修正<sup>[15]</sup>,

$$E = E(\text{MRCI}) + \Delta E(1 - C_{\text{ref}}) \quad (4)$$

$$E = E(\text{MRCI}) + \Delta E(1 - C_{\text{ref}})/(2C_{\text{ref}} - 1) \quad (5)$$

这里  $E(\text{MRCI})$  是 MRCISD 计算得到的能量,

$$\Delta E = E(\text{MRCI}) - E_{\text{ref}} \quad (6)$$

其中  $E_{\text{ref}}$  是参考态空间对角化得到的能量,  $C_{\text{ref}}$  是参考态函数系数的平方和,计算结果给出在表 4.

$$C_{\text{ref}} = \sum_{i \in \text{ref}} C_i^2 \quad (7)$$

表 4 反应 9 的 MRCISD 计算

分子	$E(\text{a. u.})$ 公式(4)	$E(\text{a. u.})$ 公式(5)	$H(\text{a. u.})$ 公式(4)	$H(\text{a. u.})$ 公式(5)	反应焓变 (kJ/mol)
CH	-38.414226	-38.414979	-38.404699	-38.405452	
NO <sub>2</sub>	-204.738594	-204.757186	-204.725910	-204.744502	
CN	-92.558654	-92.566042	-92.551315	-92.558703	
HO <sub>2</sub>	-150.668132	-150.674858	-150.650303	-150.657029	
		公式(4)			-186.43
		公式(5)			-172.70

1 a. u. = 2624.87 kJ/mol

表中的  $H$  是经过热力学校正得到的焓值. 热力学校正由 Gaussian-98 得到. 与表 3 中相同分子的 G3 能量相比, G3 能量更低一些. 其主要原因是 G3 计算中有一步计算使用了更大的基组 - G3 large 以及考虑了高级修正项  $E(\text{HLC})$ . 对于这里所讨论的反应,由于反应前后电子配对数不变,后一修正是不必要的. 虽然加大基组一般情况下会改善计算结果,但也会增加工作量,然而这里感兴趣的是能量的差值,不是能量本身,只要能量计算有足够高的精度,就能保证结果的可靠性. 从选用的基组大小和计算规模来看,本文的计算基本上满足这一要求. 例如就反应 9 而言,表 4 给出的 MRCISD 计算得到的焓变比 G3 方法得到的更接近实验值. 另外我们注意到,按公式(4)计算得到的结果更好一些. 但这不能作为一般规律,因为本文计算选取的参考态空间还不够完备,对于更完备的参考态,这两个公式算得的能量不应该有如此大的差别.

除以上的原因之外,造成理论值与实验值差别

还与过于理想化的热力学校正以及所测定的分子的电子态有关,在实验中测到的可能不是处于单一电子态分子的焓值,而是处于多种电子态分子的混合物所具有的焓值.

通过对这些可能的反应途径的热力学研究,以及对反应中间体的确定和热力学研究. 我们的工作一方面确定了反应物和产物的电子态和构型,从热力学上确定了反应可能的通道,为寻找过渡态和进行动力学研究提供了指导;另一方面也应该注意到仅凭热力学是无法阐明该反应的,例如,单纯从热力学上考虑,第(1),(2)反应通道是可能性最大的;但实验却支持第(2),(3),(5)个通道,因此有必要进一步进行动力学研究. 对这一反应的动力学研究将在后文继续报道.

## References

- 1 N. Marchand, P. Jimeno, J. C. Rayez, D. Liotard, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 6077.
- 2 S. Okada, K. Yamasaki, H. Matsui, K. Saito, K. Okada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 66, 1004.
- 3 R. A. Brownsword, L. B. Herbert, I. W. M. Smith, D. W. A. Stewart, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92(7), 1087.
- 4 H. Becker, H. Geiger, P. Wiesen, *Int. J. Chem. Kinet*, **1996**, 28(2), 115.
- 5 R. A. Brownsword, S. D. Gatenby, L. B. Herbert, I. W. M. Smith, D. W. A. Stewart, A. C. Symonds, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92(5), 723.
- 6 M. T. Rayez, P. Halvick, J. C. Rayez, P. Millie, B. Levy, *Chem. Phys.*, **1994**, 188, 161.
- 7 K. T. Rim, J. F. Hershberger, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 4592.
- 8 L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109(18), 7764.
- 9 L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 7221.
- 10 <http://chemistry.anl.gov/compmat/g3theory.htm>.
- 11 L. S. G. Bartmess, J. E. Bartmess, F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, 17, Suppl. 1.
- 12 A. L. L. East, W. D. Allen, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, 4638.
- 13 M. W. J. Chase, C. A. Davies, J. R. J. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, 14, Suppl. 1.
- 14 GAN Zheng-Ting, SU Ke-He, WANG Yu-Bin, WEN Zhen-Yi, *Science in China (Ser. B)*, **1999**, 42(1), 43 (in Chinese).
- 15 E. R. Davidson, *MELD*, Indiana University, Bloomington, **1994**.

(Ed. XIE Hui-Qin)

(ZHENG Guo-Cheng)