

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.03.028

HO₂+ClO 气相反应机理及主通道速率常数的理论研究

王睿¹, 凤旭凯², 贾子龙¹, 邵先钊¹, 张强¹, 张田雷¹

(1. 陕西理工大学化学与环境科学学院陕西省催化基础与应用重点实验室, 汉中 723000;

2. 西北大学化学与材料科学学院, 西安 710127)

摘要: 本文采用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df,2p)方法构建了 HO₂+ClO 反应体系的单、三重态反应势能剖面, 并对该反应主通道的速率常数进行了计算研究. 结果表明, HO₂+ClO 反应中存在 4 条抽氢通道 R1 (HOCl+¹O₂), R2 (HOCl+³O₂), R3 (HCl+¹O₃) 和 R4 (HCl+³O₃) 以及 2 条抽氧通道 R5 (OOCl+HO) 和 R6 (OCIO+HO), 其中抽氢通道 R2 (HOCl+³O₂) 和 R3 (HCl+¹O₃) 的能垒比其它四个通道的能垒降低了 9.08~42.90 kcal·mol⁻¹, 是标题反应的优势通道. 采用传统过渡态理论并结合 Wigner 校正对优势通道 R2 (HOCl+³O₂) 和 R3 (HCl+¹O₃) 在 240~425 K 范围内的速率常数进行了计算. 计算结果表明, 通道 R2 (HOCl+³O₂) 的速率常数比 R3 (HCl+¹O₃) 的对应值大了 3~5 个数量级, 表明标题反应的速率主要取决于通道 R2 (HOCl+³O₂). 此外在 298 K 时, 通道 R2 (HOCl+³O₂) 的速率常数为 2.76×10⁻¹⁵ cm³·molecule⁻¹·s⁻¹, 与实验值较为吻合.

关键词: HO₂; ClO; 势能面; 反应机理; 速率常数

中图分类号: O643.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)03-0585-09

Theoretical studies of the HO₂+ClO reaction mechanism and rate constants of major channel in the gas phase

WANG Rui¹, FENG Xu-Kai², JIA Zi-Long¹, SHAO Xian-Zhao¹, ZHANG Qiang¹, ZHANG Tian-Lei¹

(1. Shaanxi Key Laboratory of Catalysis, School of Chemical & Environmental Sciences, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China; 2. College of Chemistry & Materials science, Northwest University, Xi'an 710127, China)

Abstract: The mechanism for the reaction of ClO with HO₂ was investigated at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2df,2p) level on both the singlet and triplet potential energy surfaces, along with the rate constant calculations of the major channel. The results show that there are four hydrogen abstraction channels, namely channel R1 (HOCl+¹O₂), channel R2 (HOCl+³O₂), channel R3 (HCl+¹O₃) and channel R4 (HCl+³O₃), as well as two oxygen abstraction channels, labeled as channel R5 (OOCl+HO) and channel R6 (OCIO+HO) in the HO₂+ClO reaction. The energy barrier of the hydrogen abstraction channels R2 (HOCl+³O₂) and R3 (HCl+¹O₃) are lower by 9.08~42.90 kcal·mol⁻¹ than those of the other four channels. The rate constants of the favorable channels R2 (HOCl+³O₂) and channel R3 (HCl+¹O₃) in the 240~425 K range were evaluated by means of the classical transition state theory (TST) with Wigner tunneling correction. The calculated results show that the rate constant of

收稿日期: 2016-08-16

基金项目: 国家自然科学基金(21603132, 21503125, 21502109); 陕西省教育厅项目(15JK1138, 15JK1161); 陕西理工学院科研计划项目(SLGQD13(2)-3, SLGQD13(2)-4)

作者简介: 王睿(1983-), 女, 甘肃酒泉人, 博士, 讲师, 主要研究方向为理论与计算化学. E-mail: wangrui830413@163.com

通讯作者: 张田雷. E-mail: ztianlei88@163.com

channel R2 ($\text{HOCl} + {}^3\text{O}_2$) is larger by 3~5 orders of magnitude, indicating that the total rate constants of $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ reaction mainly lie on the contribution of channel R2 ($\text{HOCl} + {}^3\text{O}_2$). Besides, the rate constant of channel R2 ($\text{HOCl} + {}^3\text{O}_2$) is $2.76 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at 298 K, in excellent agreement with experimental value.

Keywords: HO_2 ; ClO ; Potential energy surface; Reaction mechanism; Rate constant

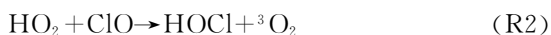
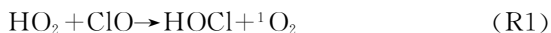
1 引言

大气中 ClO 自由基对同温层臭氧平衡具有破坏作用,一直引起人们的广泛关注^[1-5]. HO_2 自由基不仅是大气化学中重要的自由基^[6-7],还是碳氢燃料燃烧、大气光解循环以及生物化学过程中的关键中间体^[8-9]. $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 反应与地球臭氧层空洞有极大关系,因此越来越多的科学家围绕 $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 大气反应、动力学研究计算、对臭氧层的影响等科学问题开展了大量的理论与实验研究. 基于此,研究 ClO 自由基与 HO_2 自由基的大气反应对于了解臭氧层的破坏具有重要的现实意义.

在实验方面,1978 年 Reimann 和 Kaufman^[10] 在室温下用泄流的方法测定 $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 反应的速率常数为 $(3.8 \pm 0.1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 1994 年,Buttar 和 Hirst^[12] 对 $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 可能反应的单重态以及三重态反应路径进行了研究,研究表明,该反应的单重态是多步反应,而三重态则是直接抽氢反应. 接着,Nickolaisen 等人^[13] 使用 B3LYP 和 MP2 以及 CCSD(T)的方法对 $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 反应进行了相关理论研究. 他们的结果表明,直接抽氢反应主要是通过弱氢键键合在三重态反应进行,而稳定的 HOOCl 中间体可能在整体动力学中发挥重要的作用. 此外,近年来国外许多有影响的研究小组^[14-16] 研究了 $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 的反应机理,通过实验测出了该反应的相关反应速率. 如 Xu 等人^[17] 对于生成 $\text{OCIO} + \text{HO}$ 的反应通道进行了计算,结果与 Poulet 等人^[18] 的实验结果是一致的.

以上有关 $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 反应的实验报道为认识和了解 $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 反应在实际大气环境中的作用机理和现实价值提供了参考. 显然, $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 是大气环境中十分重要的反应. 因此,如 (R1)~(R6)所示 HO_2 与 ClO 反应的通道,表明研究 HO_2 自由基和 ClO 的大气反应机理及其动力学性质,对解决环境污染和保护大气环境均具有重要的指导意义^[19]. 然而,以上研究并没有对 $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 反应进行详细地理论研究,如目前未见对式 (R2)、

(R3)、(R4)、(R5)基于理论的详细报道,并没有对直接抽氢的重要性和潜在的稳定中间体 HOOCl 对全球臭氧破坏过程的相关解释.



基于此,本文采用 CCSD(T)^[20]/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df, 2p)双水平计算方法,构建了 $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 单、三重态反应势能剖面图,深入讨论了各反应通道抽氢及抽氧机理,计算了各反应通道在 240~425 K 温度范围内的速率常数,并将其与各通道反应的速率常数进行了比较. 从而研究在实际大气环境中标题反应对臭氧层有无明显影响,以此确定标题反应的大气化学关联性,为深入揭示标题反应在实际大气环境中对臭氧层的化学反应作用机理提供可靠的理论指导.

2 计算方法

本文采用 B3LYP^[21]/6-311+G(2df, 2p)方法对 $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 反应中各反应物、中间体、过渡态和产物等驻点物种的几何构型进行了全参数优化,基于振动频率分析进一步确认了各驻点物种的几何构型. 并在相同计算水平下进行内禀反应坐标 (IRC)^[22] 分析,验证了各过渡态与相应反应物和产物的相关性. 为了获得更加精确的反应能量信息,本文采用双水平计算方法 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df, 2p)对所有驻点物种进行了单点能校正,并构建了 $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 反应中的抽氢通道 R1 ($\text{HOCl} + {}^1\text{O}_2$)、R2 ($\text{HOCl} + {}^3\text{O}_2$)、R3 ($\text{HCl} + {}^1\text{O}_3$) 和 R4 ($\text{HCl} + {}^3\text{O}_3$) 以及抽氧通道 R5 ($\text{OCl} + \text{HO}$) 和 R6 ($\text{OCIO} + \text{HO}$) 的势能剖面图. 所有计算均采用 Gaussian09 程序软件包^[23]. 在获得反应体系中各驻点物种的能量等相关信息后,应用 VKLab 程序包^[24],采用传统过渡态理论 (TST)^[25-27] 双分子反应速率常数公式 (7) 计算标题反应各通道

的速率常数 k^{TST} , 然后通过 Wigner 校正模型得到速率常数 $k^{\text{TST/W}}$. 这种计算速率常数的方法的有效性在其它文章也有报道^[28].

$$k^{\text{TST}} = \frac{k_{\text{B}} T}{h} \left(\frac{RT}{p^\theta} \right) \exp \left[- \frac{\Delta G^\ddagger(p^\theta)}{RT} \right] \quad (7)$$

$$k^{\text{TST/W}} = \kappa(T) k^{\text{TST}} = \left[1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu^\ddagger}{k_{\text{B}} T} \right)^2 \right] k^{\text{TST}} \quad (8)$$

(8) 式中 $\kappa(T) = \left[1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu^\ddagger}{k_{\text{B}} T} \right)^2 \right]$ 为 Wigner 校正因子, k_{B} 为 Boltzmann 常数, h 为 Planck 常数, R 为理想气体常数, ΔG^\ddagger 为反应活化吉布斯自由能, p^θ 为标准大气压, ν^\ddagger 为反应过渡态虚频的绝对值.

3 结果与讨论

在 B3LYP/6-311+G(2df, 2p) 水平上优化的 HO₂+ClO 反应中各反应物、中间体、过渡态和产

物的几何构型以及可获得实验值见图 1. 通过与图 1 的实验值相比较, 发现在 B3LYP/6-311+G(2df, 2p) 水平上的计算值与其相应的实验值吻合的很好, 键长和键角的平均偏差分别为 0.001 nm 和 0.83°, 说明本文所选择的 B3LYP/6-311+G(2df, 2p) 方法优化的几何构型是合适的.

表 1 列出了 HO₂+ClO 反应中各驻点物种的零点能(ZPE)、相对能(ΔE)和 $\Delta(E + \text{ZPE})$ 、生成焓($\Delta H(298 \text{ K})$)和吉布斯自由能($\Delta G(298 \text{ K})$). 其中三重态抽氢产物 HOCl+³O₂ 的反应焓为 -46.67 kcal·mol⁻¹, 与对应实验值 -43.98 kcal·mol⁻¹ 是比较吻合的^[28], 说明本文所选用的 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df, 2p) 方法是合适的. 因此本文将采用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df, 2p) 双水平方法对图 2 和图 3 绘出的标题反应势能面进行了理论研究.

表 1 在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df, 2p) 水平下 HO₂+ClO 反应各驻点物种的零点能 ZPE、熵 S 、相对能 ΔE 和 $\Delta(E + \text{ZPE})$ 、吉布斯自由能变 ΔG 和焓变 ΔH

Tab. 1 Zero-point energies ZPE, entropies S , relative energies ΔE and $\Delta(E + \text{ZPE})$, free energies $\Delta G(298 \text{ K})$ and enthalpies $\Delta H(298 \text{ K})$ for the HO₂+ClO reaction at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df, 2p) level of theory

Species	ZPE (kcal·mol ⁻¹)	S (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔE (kcal·mol ⁻¹)	$\Delta(E+\text{ZPE})$ (kcal·mol ⁻¹)	$\Delta H(298 \text{ K})$ (kcal·mol ⁻¹)	ΔG (kcal·mol ⁻¹)
HO ₂ +ClO	10.10	107.48	0.00	0.00	0.00	0.00
¹ TS1	8.52	71.07	16.92	15.33	14.32	25.17
¹ TS1a	8.73	71.13	21.74	20.37	19.41	30.25
HOCl+ ¹ O ₂	10.59	103.29	-17.14	-16.66	-16.64	-15.39
³ TS1	8.32	74.46	4.87	3.09	1.56	12.01
³ TS1a	8.32	74.17	8.03	6.25	5.33	15.26
HOCl+ ³ O ₂	10.60	105.47	-47.19	-46.69	-46.67	-46.07
¹ IM2	2.50	70.42	-19.69	-17.19	-18.16	-7.11
¹ TS2	-0.77	68.96	7.11	6.34	5.05	16.54
¹ IMF2	-0.24	82.26	-15.64	-15.88	-15.89	-8.37
HCl+ ¹ O ₃	-1.32	101.42	-13.25	-14.57	-14.55	-12.74
³ IM2	1.42	80.53	4.44	5.86	5.67	13.71
³ TS2	-1.75	71.98	35.81	34.06	32.96	43.54
HCl+ ³ O ₃	-2.55	104.10	21.24	18.69	18.82	19.83
¹ TS3	9.64	71.73	27.47	27.01	26.07	36.73
¹ IMF3	12.60	70.41	19.70	-17.20	-18.18	-7.12
¹ TS3a	10.43	69.64	15.35	15.68	14.51	25.79
¹ IMF3a	12.61	70.42	19.69	-17.19	-18.17	-7.12
³ TS3	10.35	74.61	35.56	35.80	35.01	44.81
³ TS3a	10.10	75.05	36.72	36.72	36.07	45.74
OOC1+HO	8.20	110.03	8.07	6.17	6.81	6.05
¹ IM4	2.24	71.71	-1.15	1.09	0.32	10.98
¹ TS4	0.50	71.99	23.30	23.80	23.00	33.58
³ IM4	0.54	89.84	-2.37	-1.83	-1.44	3.82
³ TS4	-0.03	77.03	46.02	45.99	45.48	54.56
OCIO+HO	-2.72	106.14	14.77	12.05	12.57	12.97

ZPE and S values are obtained at B3LYP/6-311+G(2df, 2p) level. The energy values are obtained at CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level whereas the H and G corrections are taken from the B3LYP/6-311+G(2df, 2p) values.

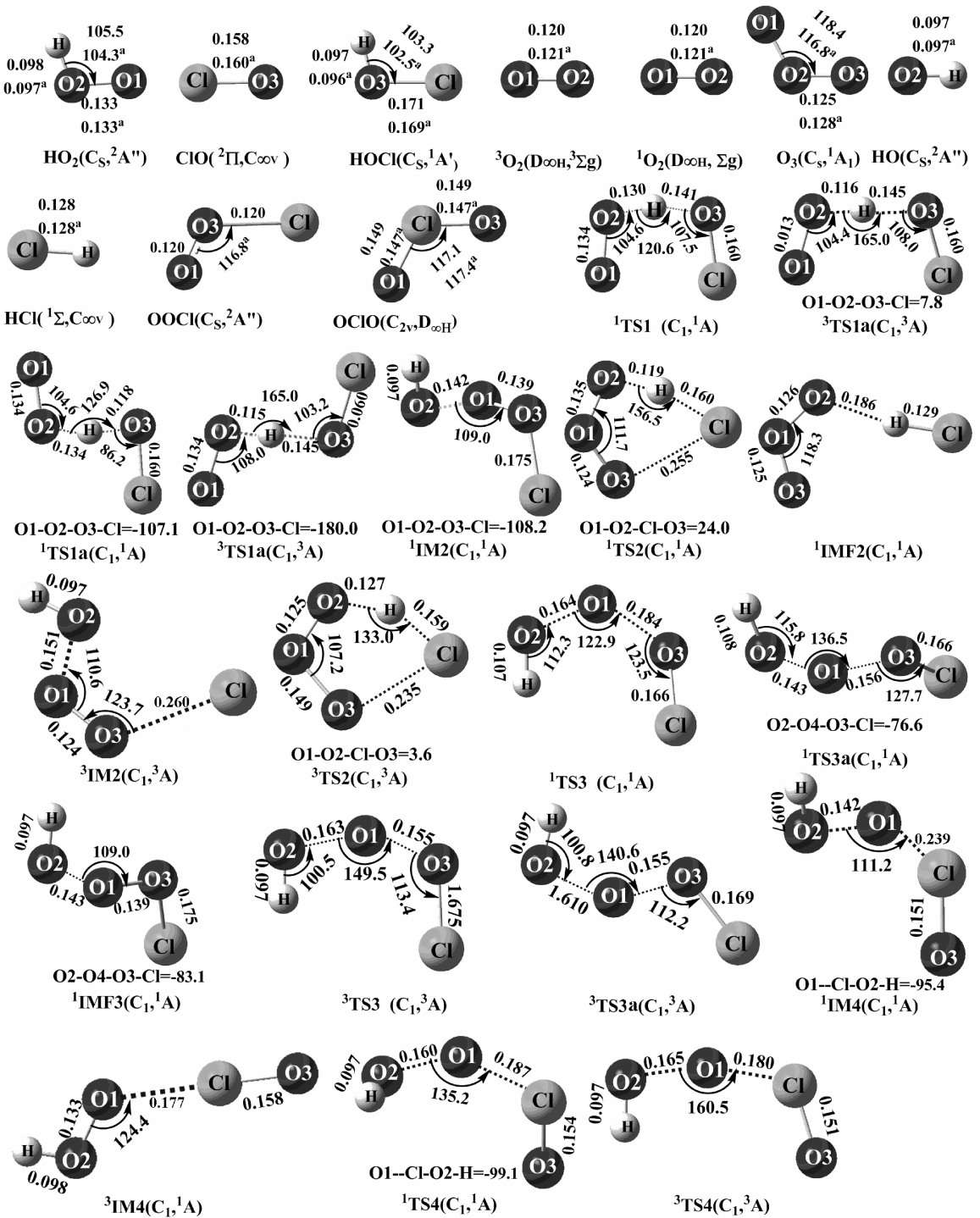


图 1 B3LYP/6-311+G(2df,2p)水平上优化所得的各反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型及部分实验值(键长: nm; 键角: °)(实验值上角标 a)

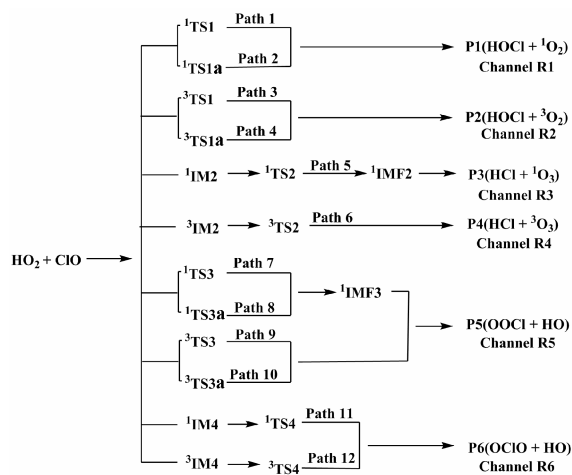
Fig. 1 The geometrical structures of the optimized reactants, intermediates, transition states and products at the B3LYP/6-311+G(2df,2p) level along with the available experimental values (labeled as "a")^[30]

3.1 $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 反应机理

B3LYP/6-311+G(2df,2p)计算结果表明, ClO 中 O 和 Cl 的自旋密度分别为 0.755 和 0.245, 说明不成对电子主要集中在 O 和 Cl 上^[31], HO_2 中端基氧原子 O(1) 的自旋密度为 0.74, 即不成对

电子主要定域在端基氧原子上。考虑到 HO_2 中 H 原子的高活性, 可以推测, $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 的反应过程中, 主要存在如下作用方式: (1) ClO 中的 O 抽取 HO_2 中的 H^[32]; (2) HO_2 中端基氧原子 O(1) 与 ClO 中 O 原子耦合后, 由 Cl 抽取 HO_2 中 H 原子;

(3) ClO 中的 O 和 Cl 分别抽取 HO₂ 端基氧原子 O(1)^[33]. 如 Scheme 1 所示, 本文以下部分将对 HO₂+ClO 反应过程中存在的上述作用方式所产生的单、三重态抽氢反应通道 R1 (HOCl+¹O₂)、R2 (HOCl+³O₂)、R3 (HCl+¹O₃) 和 R4 (HCl+³O₃) 以及单、三重态抽氧反应通道 R5 (OOCl+HO) 和 R6 (OCIO+HO) 进行研究.



Scheme 1 HO₂+ClO 反应通道示意图

Scheme 1 Schematic diagram for the HO₂+ClO reaction channels

3.1.1 ClO 中的 O 抽取 HO₂ 中的 H ClO 中的 O 抽取 HO₂ 中的 H 在单、三重态势能面上均可以发生, 分别对应通道 R1 (HOCl+¹O₂) 和通道 R2 (HOCl+³O₂). 单重态抽氢反应通道 R1 (HOCl+¹O₂), 包括 Path 1 和 Path 2 两条路径. 对于路径 Path 1 而言, 反应没有经过前中间体而直接形成二面角 O(1)-O(2)-O(3)-Cl 为 7.8° 的单重态过渡态¹TS1 (其能量高于反应物 15.33 kcal·mol⁻¹). ¹TS1 中 O(1)-O(2)-O(3)-Cl 呈顺式排列. ¹TS1 通过 ClO 自由基中的 O 原子抽取 HO₂ 中的 H 原子生成产物 P1 (HOCl+¹O₂). 从图 1 可以看出, ¹TS1 中即将形成的 O(3)-H 键的距离为 0.141 nm, 欲断裂的 H-O(2) 键距离却拉长到 0.130 nm, 具有明显的后过渡态特点. Path 2 与 Path 1 类似, 没有经过前中间体而直接形成过渡态¹TS1a, 但与¹TS1 中 O(1)-O(2)-O(3)-Cl 排列的取向不同, ¹TS1a 中 O(1)-O(2)-O(3)-Cl 为反式排列, 对应的二面角 O(1)-O(2)-O(3)-Cl 为 -180.0°. 由表 1 可以看出, 与 Path 1 的能垒相比, Path 2 的能垒较低 ($\Delta V_2^\ddagger - \Delta V_1^\ddagger = 5.04$ kcal·mol⁻¹), 说明 Path 2 是单重态抽氢反应通道 R1 的最佳反应路径. 此外, 由表 1 可以看出生成产物

P1 (HOCl+¹O₂) 的反应焓为 -16.64 kcal·mol⁻¹, 表明通道 R1 为放热反应.

如图 2(b) 所示, 与单重态抽氢反应通道 R1 (HOCl+¹O₂) 类似, 三重态抽氢反应通道 R2 (HOCl+³O₂) 同样是 ClO 自由基中的 O 原子抽取 HO₂ 中的 H 原子, 该反应通道包括 Path 3 和 Path 4 两条路径.

与单重态路径 Path 1 和 Path 2 类似, 路径 Path 3 和 Path 4 没有经过前中间体而直接越过过渡态³TS1 和³TS1a (其能量高于反应物 3.09 和 6.25 kcal·mol⁻¹) 形成产物 P2 (HOCl+³O₂), ³TS1 与³TS1a 对应唯一的虚频分别为 1728.71i 和 1773.20i cm⁻¹. 对³TS1 与³TS1a 虚频振动模式分析表明, 其合振动效果均表现为 H 原子沿 O(2)-O(3) 间的摆动, 进一步通过 IRC 分析, 证实³TS1 与³TS1a 确是三重态 HO₂+ClO 反应中 H 迁移生成产物 P2 (HOCl+³O₂) 的过渡态. 与¹TS1 和¹TS1a 类似, ³TS1 和³TS1a 中, O(1)-O(2) 与 O(3)-Cl 分别呈顺式和反式排列 (二面角 $\angle O(1)-O(2)-O(3)-Cl$ 分别为 7.8° 和 -180.0°), 但与单重态过渡态¹TS1 和¹TS1a 相比, 三重态过渡态³TS1 和³TS1a 中的 $\angle O(2)-H-O(1)$ 较为平坦 (¹TS1 和¹TS1a 中的 $\angle O(1)-O(2)-H$ 分别为 104.6° 和 104.6°, 而过渡态³TS1 和³TS1a 中 $\angle O(1)-O(2)-H$ 分别为 108.0° 和 108.0°), 所受角张力较小. 故与单重态抽氢反应通道 R1 (HOCl+¹O₂) 相比, 三重态抽氢反应通道 R2 (HOCl+³O₂) 的能垒降低了 12.24~14.12 kcal·mol⁻¹, 说明三重态抽氢通道 R2 (HOCl+³O₂) 是标题反应的优势抽氢反应通道. 此外, 生成产物 P2 (HOCl+³O₂) 的反应焓为 -46.67 kcal·mol⁻¹, 表明与通道 R1 类似通道 R2 仍为放热反应.

3.1.2 ClO 中 Cl 抽取 HO₂ 中 H 原子 与 ClO 中的 O 抽取 HO₂ 中的 H 类似, ClO 中 Cl 抽取 HO₂ 中 H 原子均可以发生在单、三重态势能面上, 分别对应单重态抽氢通道 R3 (HCl+¹O₃) 和三重态抽氢通道 R4 (HCl+³O₃). 由图 2 和表 1 中的能量信息知, 单重态过渡态¹TS2 (Path 5) 生成产物 P3 (HCl+¹O₃) 的表观活化能为 6.34 kcal·mol⁻¹, 比三重态势能面上对应过渡态³TS2 (Path 6) 生成产物 P4 (HCl+³O₃) 的表观活化能高出了 27.72 kcal·mol⁻¹. 基于此, 对于 ClO 中 Cl 抽取 HO₂ 中 H 原子而言, 此处仅对单重态势能面上较为优势的反应通道 R3 (HCl+¹O₃) 进行论述.

对于抽氢通道 R3 而言,从 $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 出发,反应首先形成中间体¹IM2. 与三重态中间体³IM2 类似,中间体¹IM2 中包括一个弱的 $\text{O}_3 \cdots \text{Cl}$ 键(0.175 nm),但¹IM2 中 $\text{O}_3 \cdots \text{Cl}$ 键的键长值比³IM2 中 $\text{O}_3 \cdots \text{Cl}$ 键的键长值缩短了 0.085 nm. 这种构型上的差异使得中间体¹IM2 的能量比³IM2 低了 23.05 kcal · mol⁻¹. 从中间体¹IM2 出发,ClO 自由基中的 O 抽取 HO_2 中的 H 原子,经过过渡态¹TS2 越过 23.53 kcal · mol⁻¹ 的能垒形成后中间体¹IMF2. 后中间体¹IMF2 中存在 H \cdots O(2)(0.186 nm)氢键,这使得在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df,2p) + ZPE 水平上中间体 IMF2 的稳定化能为 15.88 kcal · mol⁻¹. 从能量角度而言,过渡态¹TS2 相对于反应物($\text{HO}_2 + \text{ClO}$)的能量为 6.34 kcal · mol⁻¹,比过渡态³TS1 (³TS1a)相对于反应物($\text{HO}_2 + \text{ClO}$)的能量仅仅升高了 0.09~3.25 kcal · mol⁻¹. 因此,与通道 R2 相比,通道 R3 也较容易发生.

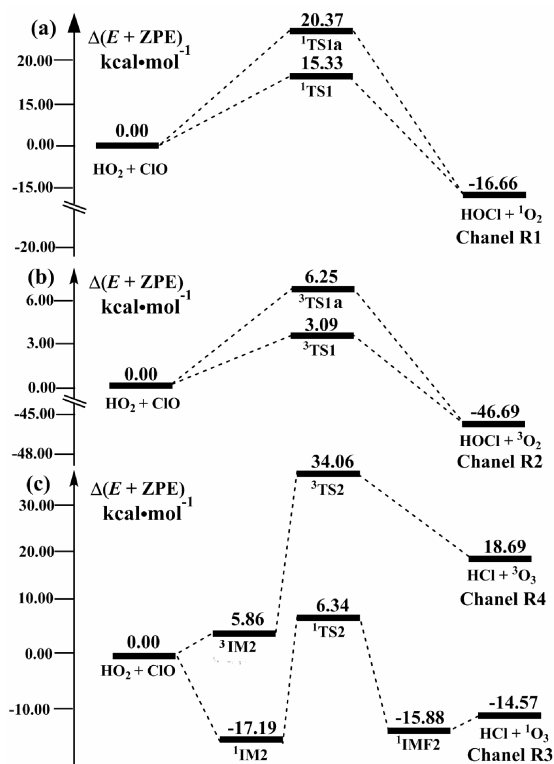


图 2 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df,2p) + ZPE 水平上 $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 反应势能剖面

Fig. 2 Schematic energy diagrams in $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ reaction at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df,2p) + ZPE level

ClO 自由基中的 O(3) 原子抽取 HO_2 中的 O(1) 部分,经过过渡态¹TS3 和¹TS3a 分别克服 27.01 和 15.68 kcal · mol⁻¹ 的能垒形成后中间体¹IMF3,进而最终生成产物 P5($\text{OOC}l + \text{HO}$). 比较 HO_2 与¹TS3 (¹TS3a) 构型可以看出, HO_2 中欲断裂的 O(1)-O(2) 键长从 0.133 nm 拉伸到了¹TS3 (¹TS3a) 中的 0.164 (0.143) nm,新形成的 O(1)-O(3) 键长在¹TS3 (¹TS3a) 中缩短到了 0.184 (0.156) nm,在 $\text{OOC}l$ 中继续缩短至 0.195 nm. 此外,中间体¹IMF3 的稳定化能为 17.20 kcal · mol⁻¹,其稳定性可能与该构型中较强的 O(2)-O(1) (0.143 nm) 键的存在有关.

此外,如图 3(b),对三重态抽氧通道 R5b 而言,与单重态路径 Path 7 和 Path 8 类似,如图 2 所示的三重态路径 Path 9 和 Path 10 同样可以生成产物 P5($\text{OOC}l + \text{HO}$). 如图 1 和图 3(a),与路径 Path 7 和 Path 8 不同的是:其一,与单重态过渡态¹TS3 和¹TS3a 相比,三重态过渡态³TS3 和³TS3a 中的 $\angle\text{O}(2)-\text{O}(1)-\text{O}(3)$ 较为平坦(¹TS3 和¹TS3a 中的 $\angle\text{O}(2)-\text{O}(1)-\text{O}(3)$ 分别为 122.9° 和 136.5°,而过渡态³TS3 和³TS3a 中 $\angle\text{O}(2)-\text{O}(1)-\text{O}(3)$ 分别为 149.5° 和 140.6°),所受角张力较小;其二,单重态路径 Path 7 和 Path 8 在产物 P5($\text{OOC}l + \text{HO}$) 和过渡态(¹TS3 和¹TS3a) 之间形成中间体¹IMF3,而三重态路径 Path 9 和 Path 10 中则没有后中间体,这与三重态过渡态³TS3 和³TS3a 之后无较强 O(2)-O(1) 键的存在有关. 由图 3(a)、图 3(b) 和表 1 中的能量信息知,经三重态过渡态³TS3 (Path 9) 和³TS3a (Path 10) 生成产物 P5 ($\text{OOC}l + \text{HO}$) 的能垒分别是 35.80 和 36.72 kcal · mol⁻¹,比单重态势能面上对应路径 Path 7 和 Path 8 的能垒高出了 8.79~21.04 kcal · mol⁻¹,表明单重态路径 Path 7 和 Path 8 较三重态路径 Path 9 和 Path 10 优势. 单重态路径 Path 8 的能垒比 Path 7 对应的能垒降低了 11.33 kcal · mol⁻¹,表明抽氧通道 R5 ($\text{OOC}l + \text{HO}$) 主要通过单重态路径 Path 8 进行. 此外,从表 1 和图 3(a) 可知,单重态抽氧通道 R5a 中路径 Path 8 的表观活化能比优势抽氢通道 R2 ($\text{HOCl} + {}^3\text{O}_2$) 和 R3 ($\text{HCl} + {}^1\text{O}_3$) 的表观活化能升高了 9.43~12.59 kcal · mol⁻¹,表明抽氢通道 R2 ($\text{HOCl} + {}^3\text{O}_2$) 和 R3 ($\text{HCl} + {}^1\text{O}_3$) 较抽氧通道 R5 ($\text{OOC}l + \text{HO}$) 容易发生.

3.1.3 ClO 中的 O 抽取 HO_2 端基氧原子 O(1)
如图 1 和图 3(a),对于单重态抽氧通道 R5a 而言,

3.1.4 ClO 中的 Cl 抽取 HO_2 端基氧原子 O(1)
对通道 R6 而言,与单重态路径 Path 11 类似,

Scheme 1 和图 3 所示的三重态路径 Path 12 同样可以生成产物 P6(OCIO+OH). 但与路径 Path 11 不同的是:其一,与单重态过渡态¹TS4 相比,三重态过渡态³TS4 中的∠O(2)-O(1)-Cl 较为平坦(¹TS4 中的∠O(2)-O(1)-Cl 为 135.2°, 而过渡态³TS4 中∠O(2)-O(1)-Cl 为 160.5°), 所受角张力较小;其二,三重态路径 Path 12 在反应物(HO₂+ClO)和过渡态(³TS4)之间所形成的中间体³IM4(图 1)的稳定化能为 1.83 kcal·mol⁻¹, 比单重态路径 Path 11 中对应的中间体¹IM4(图 1)(-1.09 kcal·mol⁻¹)要稳定的多. 中间体³IM4 的稳定性可能与该构型中较强的 O1-Cl(³IM4 中 O1-Cl 键为 0.177 nm, 而¹IM4 中 O1-Cl 键为 0.239 nm)键的存在有关. 由图 3 和表 1 中的能量信息知,经

三重态过渡态³TS4(Path 12)生成产物 P6(OCIO+OH)的能垒为 25.63 kcal·mol⁻¹, 比单重态势能面上对应路径 Path 11 的能垒低出了 19.27 kcal·mol⁻¹, 表明产物 P6(OCIO+OH)主要经由单重态路径 Path 12 所得. 此外,从表 1 和图 3(a)可知,单重态路径 Path 12 的表观活化能比抽氧通道 R5(OOCl+HO)中优势路径 Path 8 的表观活化能升高了 8.12 kcal·mol⁻¹, 表明抽氧通道 R5(OOCl+HO)较抽氧通道 R6(OCIO+OH)容易发生.

3.2 速率常数的计算

表 2 给出了 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df,2p)水平下 240~425 K 温度范围内,反应通道 R1、R2、R3、R4、R5 和 R6 中的速率常数 k_{R1} 、 k_{R2} 、 k_{R3} 、 k_{R4} 、 k_{R5} 和 k_{R6} .

表 2 在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df,2p)水平上通道 R1-R6 在 240~425 K 温度范围内的速率常数信息 (cm³·molecules⁻¹·s⁻¹)

Tab. 2 Rate constants information of Channels R1-R6 at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df,2p) level in the temperature range of 240~425 K (cm³·molecules⁻¹·s⁻¹)

T / K	k_{R1}	k_{R2}	k_{R3}	k_{R4}	k_{R5}	k_{R6}
240	1.20×10^{-24}	1.67×10^{-15}	2.56×10^{-20}	1.03×10^{-42}	7.06×10^{-29}	4.12×10^{-36}
250	1.75×10^{-24}	1.82×10^{-15}	4.11×10^{-20}	8.87×10^{-42}	2.56×10^{-28}	3.03×10^{-35}
278	5.25×10^{-24}	2.33×10^{-15}	1.31×10^{-19}	2.06×10^{-39}	5.84×10^{-27}	3.85×10^{-33}
288	7.87×10^{-24}	2.54×10^{-15}	1.89×10^{-19}	1.20×10^{-38}	1.55×10^{-26}	1.74×10^{-32}
298	1.19×10^{-23}	2.76×10^{-15}	2.67×10^{-19}	6.44×10^{-38}	3.84×10^{-26}	7.11×10^{-32}
308	1.79×10^{-23}	3.01×10^{-15}	3.69×10^{-19}	3.18×10^{-37}	9.01×10^{-26}	2.67×10^{-31}
325	3.61×10^{-23}	3.46×10^{-15}	6.15×10^{-19}	4.03×10^{-36}	3.42×10^{-25}	2.10×10^{-30}
375	2.69×10^{-22}	5.15×10^{-15}	2.17×10^{-18}	2.34×10^{-33}	8.76×10^{-24}	3.18×10^{-28}
425	1.66×10^{-21}	7.45×10^{-15}	5.91×10^{-18}	3.66×10^{-31}	1.08×10^{-22}	1.55×10^{-26}

k_{R1} , k_{R2} , k_{R3} , k_{R4} , k_{R5} and k_{R6} are the rate constants for the channels R1, R2, R3, R4, R5 and R6, respectively.

对于 HO₂+ClO 反应,由表 2 可知,在 240~425 K 温度范围内,反应通道 R1、R2、R3、R4、R5 和 R6 的速率常数均呈正温度系数效应,这与其能垒是正值相一致,故符合 Hammond^[34]假设. 反应通道 R2 的速率常数 k_{R2} 为 $1.67 \times 10^{-15} \sim 7.45 \times 10^{-15}$ cm³·molecules⁻¹·s⁻¹, 比反应通道 R1、R3、R4、R5 和 R6 的速率常数分别大了 6~9、3~5、16~27、7~14 和 11~21 个数量级,表明,通道 R2(HOCl+³O₂)是 HO₂+ClO 反应的优势通道. 此外在 298 K 时,通道 R2(HOCl+³O₂)的速率常数值为 2.76×10^{-15} cm³·molecule⁻¹·s⁻¹, 与实验值(6.73×10^{-12} cm³·molecule⁻¹·s⁻¹)^[35]较为吻合.

图 4 给出了通道 R2(HOCl+³O₂)中反应路径 Path 3 和 Path 4 在 240~425 K 温度范围内速率常数 k 随温度 T 的变化情况. 由图 4 知,路径

Path 3 和 Path 4 的速率常数 $k(^3\text{TS1})$ 和 $k(^3\text{TS1a})$ 均呈现出正温度系数效应. 此外,路径 Path 3 的速率常数 $k(^3\text{TS1})$ 比相同温度下 $k(^3\text{TS1a})$ 的速率常数大了 1~2 个数量级,表明通道 R2(HOCl+³O₂)的速率主要取决于与路径 Path 3.

4 结 论

本文在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df,2p)水平上对 HO₂+ClO 反应的反应机理和动力学性质进行了详细地探讨,给出了反应的势能剖面图的能量信息和主通道的速率常数,得到了如下结论:

(1) HO₂+ClO 反应包含六条反应通道,生成的产物分别是 P1(HOCl+¹O₂)、P2(HOCl+³O₂)、P3(HCl+¹O₃)、P4(HCl+³O₃)、P5(OOCl

+HO)和 P6(OClO + HO). 其中主要产物 HOCl + $^3\text{O}_2$ 的生成焓为 $-46.67 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与实验值 $-43.98 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是比较吻合的.

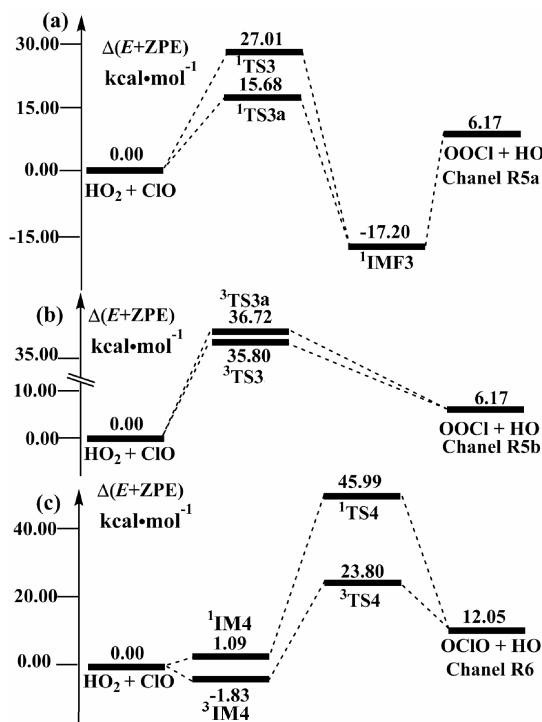


图 3 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df,2p)+ZPE 水平上 $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 反应生成 OCl (OClO) + HO 的势能剖面

Fig. 3 Schematic energy diagrams in reaction of OCl (OClO) + HO_f formations from $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df,2p) + ZPE level

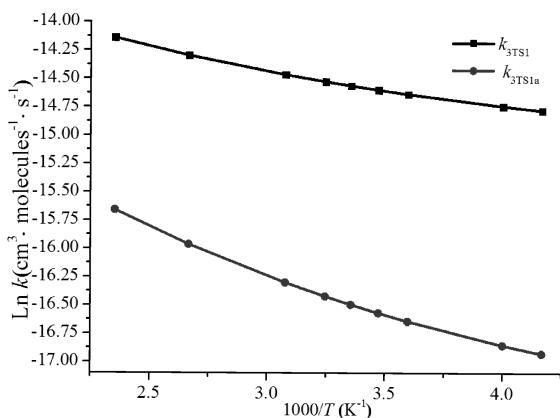


图 4 240~425 K 温度范围内反应通道 R2 中, 竞争反应路径 $^3\text{TS1}$ 和 $^3\text{TS1a}$ 表现速率常数 k 随温度的变化

Fig. 4 Fitted Arrhenius plots of the rate constant of Path 3 and Path 4 in the Channel R1 calculated at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2df,2p) versus the reciprocal of temperature (K) over the range of 240~425 K

(2) 反应通道 R2 的速率常数 k_{R2} 为 $1.67 \times 10^{-15} \sim 7.45 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 比反应通道 R1、R3、R4、R5 和 R6 的速率常数分别大了 6~9、3~5、16~27、7~14 和 11~21 个数量级, 表明, 通道 R2 ($\text{HOCl} + ^3\text{O}_2$) 是 $\text{HO}_2 + \text{ClO}$ 反应的优势通道.

(3) 通道 R2 ($\text{HOCl} + ^3\text{O}_2$) 中包含路径 Path 3 和 Path 4 两条路径. 在 240~425 K 温度范围内, 路径 Path 3 的速率常数 $k(^3\text{TS1})$ 比相同温度下 $k(^3\text{TS1a})$ 的速率常数大了 1~2 个数量级, 表明通道 R2 ($\text{HOCl} + ^3\text{O}_2$) 的速率主要取决于与路径 Path 3.

参考文献:

- [1] 赵岷, 潘秀梅, 刘朋军, 等. OClO 与 OH 反应机理的理论研究[J]. 化学学报, 2003, 61: 1192.
- [2] 周俊红. ClO 与 XO (X=Cl, Br, I) 自由基反应机理及电子密度拓扑分析[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2004.
- [3] Leu M T, Lin C L. Rate constants for the reactions of OH with ClO, Cl₂, and Cl₂O at 298 K [J]. Geophys Res Lett, 1979, 6: 425.
- [4] Prasad S S. Some aspects of the stratospheric Cl-ClO-Cl cycle: possible roles of ClO*, ClNO₃ and HOCl [J]. Planet Space Sci, 1976, 24: 1187.
- [5] Hobe M, Grooß J U, Müller R, et al. A re-evaluation of the ClO/Cl₂O₂ equilibrium constant based on stratospheric in-situ observations [J]. Atmos Chem Phys, 2005, 5: 693.
- [6] Wallington T J, Dagaut P, Kurylo M J. UV absorption cross sections and reaction kinetics and mechanisms for peroxy radicals in the gas phase [J]. Chem Rev, 1992, 92: 667.
- [7] Zhu R, Lin M C. The self-reaction of hydroperoxyl radicals: ab initio characterization of dimer structures and reaction mechanisms [J]. Phys Chem Chem Phys, 2001, 4: 106.
- [8] Zhu R S, Lin M C. Ab initio study of ammonium perchlorate combustion initiation processes: unimolecular decomposition of perchloric acid and the related OH + ClO₃ reaction [J]. Phys Chem Commun, 2001, 4: 127.
- [9] Wallington T J, Dagaut P, Kurylo M J. Absorption cross sections and reaction kinetics and mechanisms for peroxy radicals in the gas phase [J]. Chem Rev, 1992, 92: 667.
- [10] Reimann B, Kaufman F. Rate constant of the reaction $\text{HO}_2 + \text{ClO} \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$ [J]. J Chem Phys, 1978, 69: 2925.

- [11] Stimpfle R M, Perry R A, Howard C J. Temperature dependence of the reaction of ClO and HO₂ radicals [J]. *J Chem Phys*, 1979, 71: 5183.
- [12] Buttar D, Hirst D M. Ab initio quantum chemistry study of the gas-phase reaction of ClO with HO₂ [J]. *J Chem Soc: Faraday Trans*, 1994, 90:1811.
- [13] Nikolaisen S L, Roehl C M, Blakeley L K, *et al.* Temperature dependence of the HO₂ + ClO reaction. 1. Reaction kinetics by pulsed photolysis-ultraviolet absorption and ab initio studies of the potential surface [J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 308.
- [14] Leck T J, Cook J E L, Birks J W. Studies of reactions of importance in the stratosphere. III. Rate constant and products of the reaction between ClO and HO₂ radicals at 298 K [J]. *J Chem Phys*, 1980, 72: 2364.
- [15] Johnson D G, Traub W A, Chance K V, *et al.* Estimating the abundance of ClO from simultaneous remote sensing measurements of HO₂, OH, and HOCl [J]. *Geophys Res Lett*, 1995, 22: 1869.
- [16] Xu Z F, Zhu R S, Lin M C. Ab initio studies of ClO_x reactions: VI. theoretical prediction of total rate constant and product branching probabilities for the HO₂+ClO reaction [J]. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 3841.
- [17] Xu Z F, Zhu R S, Lin M C. Ab Initio Studies of ClO_x reactions. 3. Kinetics and mechanism for the OH+ OClO reaction[J]. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 1040.
- [18] Poulet G, Zagogianni H, Bras G L. Kinetics and mechanism of the OH + ClO₂ reaction [J]. *Int J Chem Kinet*, 1986, 18: 847.
- [19] 白洪涛, 黄旭日, 魏志钢, 等. HO₂ 自由基与 NO₂ 反应通道的理论研究 [J]. *化学学报*, 2005, 63: 196.
- [20] Lee Y S, Kucharski S A, Bartlett R J. A coupled cluster approach with triple excitations [J]. *J Chem Phys*, 1984, 81: 5906.
- [21] 刘占荣, 许保恩, 曾艳丽. 过氧化氢自由基 HO₂ 与 CH₂S 的反应机理及动力学 [J]. *化学学报*, 2011, 69: 1957.
- [22] Gonzalez C, Schlegel H B. An improved algorithm for reaction-path following [J]. *J Chem Phys*, 1989, 90: 2154.
- [23] Frisch M J, Trucks G W, Pople J A. Gaussian 09, Revision A. 01 [CP/DK]. Gaussian, Inc: Pittsburgh, PA, 2009.
- [24] Zhang S W, Truong N T. VCLab version 1.0 [CP/DK]. Salt Lake City: University of Utah, 2001.
- [25] Garrett B C, Truhlar D G. Criterion of minimum state density in the transition state theory of bimolecular reactions [J]. *J Chem Phys*, 1979, 70: 1593.
- [26] Garrett B C, Truhlar D G. Generalized transition state theory. Bond energy-bond order method for canonical variational calculations with application to hydrogen atom transfer reactions [J]. *J Am Chem Soc*, 1979, 101: 4534.
- [27] Garrett B C, Truhlar D G, Grev R S, *et al.* Improved treatment of threshold contributions in variational transition-state theory [J]. *J Phys Chem*, 1980, 84: 1730.
- [28] 司维江, 嵇淑萍, 居冠之. NH + O₃ → ONH + O₂ 反应热力学和动力学研究 [J]. *物理化学学报*, 2003, 19: 974.
- [29] Friedl R R, Brune W H, Anderson J G. Kinetics of mercapto (SH) with nitrogen dioxide, ozone, molecular oxygen, and hydrogen peroxide [J]. *J Phys Chem*, 1985, 89: 5505.
- [30] Online Computer Library Center, Inc. Chemistry Webbook[DB/OL]. [2016-09-27]. <http://cccbdb.nist.gov>.
- [31] 陈方培. 有挠引力场之能动张量密度及自旋密度的再研究 [J]. *大连理工大学学报*, 1998, 38: 157.
- [32] 马咏梅, 张秀芹. Cl 原子与 CH₃COCH₃ 抽氢反应的的动力学研究 [J]. *化学与生物工程*, 2011, 28: 17.
- [33] 王睿, 安一鸣, 陈佳, 等. H₂O₂ 与 HS 气相抽氢、抽氧反应机理及速率常数的理论研究 [J]. *陕西理工学院学报:自然科学版*, 2015, 31: 33.
- [34] Bradshaw J S, Hammond G S. Mechanisms of photochemical reactions in solution. XIX. Photodimerization of methyl β-naphthyl ether [J]. *J Am Chem Soc*, 1963, 85: 3953.
- [35] Knight G P, Beiderhase T, Helleis F, *et al.* Reaction of HO₂ with ClO: flow tube studies of kinetics and product formation between 215 and 298 K [J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 1674.