

潘亚茹 唐沂珍 ◆ 著

The Theoretical Investigations on
the Reactions for Radicals containing
N in Atmosphere

大气中含氮自由基反应的
理论研究



 吉林大学出版社

通化师范学院学术著作出版基金资助出版
吉教科合字[2010]第 349 号项目研究成果

大气中含氮自由基反应的理论研究

潘亚茹 唐沂珍/著



吉林
大学
出版社

图书在版编目(CIP)数据

大气中含氮自由基反应的理论研究 / 潘亚茹, 唐沂珍著. — 长春: 吉林大学出版社, 2013.10

ISBN 978-7-5677-0745-0

I. ①大… II. ①潘… ②唐… III. ①自由基反应-反应机理-研究 IV. ①O643.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 250269 号



大气中含氮自由基反应的理论研究

潘亚茹 唐沂珍 著

责任编辑、责任校对: 王瑞金

吉林大学出版社出版、发行

开本: 787×1092 1/16

印张: 14.25 字数: 260 千字

ISBN 978-7-5677-0745-0

封面设计: 张沐沉

长春科普快速印刷有限公司 印刷

2013 年 10 月 第 1 版

2013 年 10 月 第 1 次印刷

定价: 48.00 元

版权所有 翻印必究

社址: 长春市明德路 501 号 邮编: 130021

发行部电话: 0431-89580026/28/29

网址: <http://www.jlup.com.cn>

E-mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

序 言

通化师范学院地处长白山区，为吉林省东南部地区唯一一所本科院校，学校突出长白山自然科学和长白山人文社会科学研究，尤其在高句丽历史文化研究、长白山非物质文化遗产研究和长白山生物资源研究方面取得了重要成果，在国内外引起了重要的反响。为吉林省东南部地区教育、文化、科技事业的发展提供了重要的智力支撑。

通化师范学院博士文库是集中学校博士教师完成的科研成果，由学校学术著作出版基金资助出版的系列学术著作，分批次进行出版，既有博士教师经过完善的博士学位毕业论文，又有承担的各级科研项目研究成果。出版设立通化师范学院博士文库，一方面，为博士教师科研成果的发表搭建了平台，提高他们科研工作的积极性；另一方面，集中展示了学校学科建设和科研工作的研究成果，有助于扩大对外交流和宣传。

近年来，学校坚持教师教育及非教师教育多学科协调发展，在开展培养实践性应用型人才教学工作的同时，积极开展科学研究工作，不断提高科学研究水平。承担完成了多项国家级和省部级的自然科学和社会科学基金项目，出版了多部高水平有影响的学术著作，在国内外学术期刊杂志上发表了多篇学术论文，使学校的教学水平和科研水平不断提高，学校的知名度和影响力不断提升。尤其，年轻的博士教师，他们精力充沛，工作热情高，受过系统的科研训练，探究科学前沿能力强，研究方法先进，科研成果层次较高，已成为学校学科建设和科研工作的主力。

首次出版的15部学术著作，是从已经通过答辩并经过作者修改的博士论文中遴选出来的。作者在攻读博士学位期间，在导师和业内专家学者的帮助指导下，克服困难，调查研究，科学实验，查阅大量国内外文献，进行归纳整理、比较鉴别、反复修改，形成自己的研究成果，并在各自研

究的领域内取得专家学者的认可。相信各专业的同仁会从他们的著作中了解到研究的方向与轨迹，同时发现取得的成果和存在的不足。这对于开展学术交流、促进学术水平提高是很有好处的。此次出版的 15 部著作，涵盖化学、生物学、计算机科学、历史学、民俗学和社会学等学科。这些成果的集结与出版，对于我校学科建设和教学科研工作的深入开展具有重要意义。

今后，我们还将陆续资助出版博士教师的学术研究成果，促进我校的学术繁荣，使我校的教学和科研成果以更新的视角、更新的资料、更新的方法得以展现。

通化师范学院校长



2013 年 8 月 31 日于通化师范学院

前 言

100 多年来,清楚地了解化学反应的全过程及其本质,一直是化学家的梦想。近几年,随着激光和分子束等现代实验技术的飞速发展,特别是多学科交叉的飞秒化学的诞生,人们已经能够从分子层面上去探索化学反应,甚至可以用超快光谱观察反应的过渡态,不仅可以在微观上了解化学反应的过程和机理,也基本实现了对化学反应的“实时”检测,从而揭示化学反应的本质。

20 世纪随着量子化学各种方法的提出和发展以及计算方法的程序化,人们已经可以计算出过渡态的详细情形(构型、频率、光谱及能量等),甚至可以构造出足够精确的反应体系的势能超面。因而,这种方法格外引起人们的关注和兴趣。对于已有的大量的实验结果,人们期望能从理论上加以解释或论证;在对一种新的反应机理进行实验研究之前,初步的量子化学计算能够定性或定量地预见各种可能的结果,有利于增强下一步实验工作的目的性;对于那些用实验手段难以获得、但人们又迫切想了解的化学知识,各种理论水平下的从头算技术为实现这些目标提供了可能。譬如在某些极端条件下(高温或高压)的化学反应,以及某些快速的自由基—自由基/分子反应等,实验上很难进行测量。而量子化学从头算则可以解决这一问题。人们可以先用量子化学从头算方法研究反应的详细机理,得到势能面上个关键点的信息。然后在所得势能剖面的基础上,运用各种动力学计算方法,得到反应在较宽温度和压力范围内的速率常数、各产物通道的分支比,以及分支比随温度和压力的变化关系等等许多重要的动力学参数,为将来的实验研究提供理论上的依据。

自第一张势能面图问世以后,陆续有许多科研小组投入对反应机理和

动力学方向的理论研究，并取得了丰硕的成果。

作者长期从事小分子反应机理及动力学性质的理论研究，取得了许多创新性的研究成果。本书是相关科研成果的总结，仅供研究大气环境中自由基微观反应机理及动力学性质研究的科研人员阅读和参考。

由于作者的水平所限，时间仓促，书中的错误和不足之处，在所难免，恳请读者批评指正。

作者
2013 年 6 月

· 绪 论 ·

量子力学的建立被公认为是 20 世纪最重大的科学突破之一。在 20 世纪 20 年代由 Heisenberg 的矩阵力学、Schrödinger 的波动方程、或是含相对论的 Dirac 方程等创立的量子力学体系彻底改变了人们对微观世界的认识,对整个自然科学乃至人类思想的发展产生了深刻的影响。20 年代末,科学家开始用量子力学方法处理化学问题。1927 年,化学家 Heitler - London 应用量子力学理论成功地解释了两个氢原子形成氢分子的原因,标志着量子化学^[1]计算的开始。作为化学的理论基础,毫无疑问量子化学是量子力学揭示物质世界性质和规律的巨大成功^[2]。1986 年诺贝尔化学奖获得者李远哲教授曾说:“化学规律是有的,那就是量子力学。所有化学现象都是原子核和外围电子的重新排列和组合。”

在化学的发展史上,使得化学走上现代化学发展道路的最有利的帮助来自物理学,种种物理方法的先后建立,如美国科学家 Mulliken 和德国科学家 Hund 在 20 世纪 20 年代末到 30 年代初的工作提出并建立的分子轨道理论,后来被广为用于处理共轭有机分子的休克尔分子轨道法,1952 年 Fukui Kenichi 提出的前线轨道理论,1965 年 Woodward 和 Hoffman 建立的分子轨道对称守恒原理等。使理论化学深入到微观领域,取得很大的进展,并逐渐普及到有机化学、无机化学、高分子化学、分析化学等二级学科,使化学科学上升到“实验方法与理论方法并重的科学阶段”。^[3]但是运用量子理论解决实际化学问题时,往往涉及的数学公式非常复杂,很难求解。但是在 20 世纪 60 年代,计算机的发展使整个科学的格局发生了巨大变化,计算化学成为理论化学发展的必然产物,化学家又多了一条探索科学真理的手段和方法。当人们应用计算机求解那些复杂的数学方程时,将量子力学中的公式、定义、算法,编成计算机程序,用来解决和解释化学中的科学问题。20 世纪 90 年代末,经过四十多年的不懈努力和尝试,量子化学理论和计算方法趋于成熟,进而促进了化学的快速发展^[4]。1970 年 Pople 发表了 Gaussian70 程序。随后这一程序的版本不断升级,现在,全世界有数以千计的化学家在使用他的程序研究化学问题,并且取得了巨大的成功。1998 年著名的理论学家, Pople 教授因为在理论化学方面的杰出贡献而荣获当年的诺贝尔化学奖。这也是对理论化学在最近几年所做出

的不可估量的贡献的最有说服力的肯定和奖赏。目前, Gaussian 程序已经成为分子科学工作者的必备工具。

时至今日, 计算化学作为理论化学的执行者, 理论化学的延伸, 各种化学体系的模拟计算近年来发展很快, 随之壮大形成一门新的学科。理论和计算研究不仅仅从微观层次提供描述分子的结构和变化规律的知识, 而且还能够揭示分子结构与性质的关系, 指导功能分子的合理设计。理论与计算化学在阐明反应, 特别是有机反应机理方面曾发挥过巨大的作用。例如, 前线分子轨道理论和分子轨道对称守恒原理已经成为理论有机化学的重要内容。在实用性方面, 量子化学理论和计算方法在当前科技发展重点领域中越来越扮演着不可替代的角色, 如生命、材料和环境科学等。在生命科学领域, 理论与计算化学的应用已经深入到以下科学问题: 蛋白质结构与功能, 蛋白质折叠与蛋白质稳定性, 动力学规律与功能, 分子识别与分子相互作用, 酶促过程, 蛋白质中的电子转移, 分子光、电特性预测, 工业表面催化机理分析, 计算机辅助药物分子设计等。

常用方法一是量子力学与经典力学结合或 QM/MM 方法是目前处理大分子体系流行的方法, 即将整个大体系分开考虑, 体系中量子效应占主导的部分(如活性位点)采用量子化学方法处理, 其余部分采用经典力学方法处理, 借此研究生命体系的化学变化。二是分子力学模型, 将各种特别设置的力场模型和分子动力学模拟技术结合起来, 获得结合能、结合方式等重要信息。在材料科学领域, 涉及的范围更广, 应用前景广阔。如磷光荧光材料, 碳纳米管, 磁性材料, 太阳能电池, 锂离子电池等。这方面的计算主要包括两方面内容: 一方面是计算模拟, 即从实验数据出发, 通过建立数学模型及数值计算, 模拟实际过程; 另一方面是材料的计算机设计, 即直接通过理论模型计算, 预测或设计材料来表征材料的结构与性能。常用的计算方法包括第一性原理从头计算法, 分子动力学方法, Monte Carlo 方法, 有限元分析方法等。环境科学领域, 涉及一些环境污染物的消除过程, 重点研究反应的微观机理和动力学行为。采用从头算和密度泛函方法获得反应中过渡态和中间体的结构信息, 得到势能面上各关键点的信息, 然后在所得势能剖面的基础上运用各种动力学计算方法, 如采用过渡态 TST 理论和 RRKM 理论得到反应在较宽温度和压力范围内的速率常数、各产物通道的分支比以及分支比随温度和压力的变化关系等许多重要的动力学参数。由于自然环境中的化学反应复杂多变, 所以这些对复杂反应在大气环境中的化学行为通过量子化学计算方法进行研究可以深入认识并且了解它在大气中扮演的角色, 以便我们对其在环境化学行为、大气寿命和气候环境效应进行正确理性的评估, 为环境化学提供理论支撑, 对于深刻理解环境污染物的转化机制, 具有重要的理论指导意义。

研究背景及意义

环境污染问题是当今世界面临的重大挑战之一，它直接影响着世界各国经济的可持续发展。20 世纪 20 - 50 年代在工业迅猛发展的同时，产生了很多环境问题，主要有：气候变暖、臭氧层破坏、酸雨和风沙、海洋污染、有毒有害废物的扩散、生物多样性锐减、水土流失和荒漠化、水资源危机等^[5]。

大气污染是指由于人类的生活和生产活动以及自然界都不断地向大气中排放各种各样的物质，而这些物质能在大气中以一定的寿命存在，当大气中某种物质的浓度超过了正常水平，并呈现出足够的浓度，超过大气环境容许量，一定程度上危害了人体的健康，造成大气环境破坏的现象。环境中的大气污染物种类很多，按其物理状态可分为气态污染物和颗粒污染物两大类；若按其形成过程则可分为一次污染物和二次污染物。一次污染物是指直接从污染源排放的污染物质，如 CO 、 SO_2 、 CO_2 、 CH_4 等，而二次污染物是指由一次污染物经化学反应形成的污染物质，如 O_3 、硫酸盐颗粒物等。另外，大气污染物按照其化学组成还可以分为含硫化合物（ COS 、 CS_2 、 SO_2 、 SO_3 、 H_2S 等）、含氮化合物（ N_2O 、 NO 、 NO_2 等）、含碳化合物（ CO 、 CO_2 ，有机的碳氢化合物和含氧烃类醛酮酸等）和含卤素化合物（卤代烃，氟氯烃等）。这些污染物在大气中经过化学反应会发生迁移和转化，如光解、氧化还原等反应，转化为无毒化合物，从而去除污染；但也可能转化为毒性更大的二次污染物，加重污染，因此研究污染物的转化对大气化学的研究具有十分重要的意义^[6,7]。

大气污染是最重要的环境污染之一。人们对大气污染问题已给予了极大的警觉和普遍关注，并为改善大气环境做出了不懈的努力和艰辛的工作。自由基反应是污染物转化的主要途径。在大气化学中，化合物的光解是产生自由基的最重要的方法，许多物质在波长适当的紫外线或可见光的照射下，都可以发生键的均裂，生成自由基，如： $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{H}\cdot + \text{HO}\cdot$ ； $\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{O} (^1\text{D}) + \text{N}_2$ ； $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{HO}\cdot + \text{HO}\cdot$ ； $\text{CFCl}_3 \xrightarrow{h\nu} \cdot\text{CFCl}_2 + \cdot\text{Cl}$ 等等。大气中的自由基种类繁多，包括 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OH}_2$ 、 $\text{RO}\cdot$ 、 $\text{HCO}\cdot$ 、 $\text{ClO}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ 、 CN 、 NCO 等，其中最重要的是 $\cdot\text{OH}$ 自由基，它能与大气中各种微量气体反应，几乎控制了污染物的氧化和消除过程，其次是 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基，此外还有 $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ 等。自由基反应可分为自由基分解、自由基 - 分子、自由基 - 自由基相互作用等。大气化学中比较重要的是自由基 - 分子及自由基 - 自由基反应。自由基反应一般存在两种方式：一是

加成反应, 如 $\text{HO} \cdot + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2 \cdot$; 二是取代反应, 如 $\text{RH} + \text{HO} \cdot \rightarrow \text{R} \cdot + \text{H}_2\text{O}$ 。

自由基反应一般具有反应迅速, 活性大, 反应机理复杂等特点, 所以实验上研究该类反应存在相当大的困难。但是随着实验技术的发展, 尤其是交叉分子束实验技术的发明, 促进了自由基化学理论的深入研究。对于稳定自由基检测, 应用电子顺磁共振法^[8]; 而对于短寿命的瞬态自由基采用化学诱导动态电子极化法 (CIDEP)^[9,10]。对于这些反应的研究涉及实验和理论两方面, 在实验上, 已有很多课题组对此做出了突出贡献, 如美国的 Brookhaven National Laboratory (简称 NBL) 的 Muckerman 研究组 (Time-resolved Time-of-Flight Mass Spectroscopy 技术)^[11]、英国 Leed 大学的 Pilling 研究组 (laser flash photolysis/laser-induced fluorescence 技术)^[12-114]、比利时 Leuven 大学的 Peeters 研究组 (Pulsed Laser Photolysis (PLP), Laser Induced Fluorescence (LIF), Discharge-Flow Molecular-Beam-Sampling Mass Spectroscopy (DF-MBMS 技术)^[15-19]、中科院化学所王鸿飞课题组 (瞬态吸收、荧光、质谱和时间分辨技术)^[20,21]、大连物理化学研究所杨学明课题组 (高分辨交叉分子束技术)^[22,23] 等。在理论上, 自第一张势能面图问世以后^[24], 很多人对反应机理和动力学方向的研究做出了突出贡献, 如美国 Emory 大学的 M. C. Lin^[25-28] 和 K. Morokuma^[29,30], 美国 Purdue 大学的 J. S. Francisco^[31,32], 比利时的 Leuven 大学的 M. T. Nguyen^[33,34], 美国 Argonne National Laboratory (简称 ANL) 的 S. J. Klippenstein^[35-37], 美国的 MIT Department of Chemical Engineering 的 William H. Green^[38,39], 吉林大学丁益宏^[40-42]、刘静尧^[43-45] 和武汉大学王宝山^[46-50] 教授等。

由于计算条件和方法的限制, 1960 年以前, 对分子体系的量子化学计算主要采用基于 HF 的半经验方法。随着计算化学以及计算机软硬件的发展, 在电子结构的计算中, 发展了很多新的方法, 如 MP2, QCISD, CCSD, B3LYP, BHandHLYP, M05 - 2X, M06 - 2X, MRCI, CASSCF, CASPT2 等; 而高水平能量方面, 采用如 CCSD (T), QCISD (T), W1, W2 等方法, 以及组合算法如 Gn, BMC - CCSD, MC - QCISD 等, 同时一些基组也逐渐发展起来, 如 6 - 311 + + G (d, p), 6 - 311 + G (3d2f, 2df, 2p), cc - pVXZ 和 aug - cc - pVXZ (X = D, T, Q), CBS, G3Large, G3MP2Large, 6 - 31B (d) 等^[51]。速率常数的计算, 则根据不同的反应特点, 应用不同的速率理论, 如过渡态理论、RRKM 理论等^[53-57]。一般采用 Polyrate、Multiwell、Chemrate、Variflex、Unimol、Mesmer 等程序进行计算^[58-62]。微观反应机理和动力学发展至今, 我们面临的挑战还有很多: 一是计算方法的不断改进和开发。二是动力学理论和计算程序的发展。目

前,在计算反应速率常数时,还存在一些问题,比如一些近似及参数化等。三是与其它研究方向的融合,如有机催化反应机理,催化材料的气体吸附,酶催化,光化学反应等等。

研究方法 & 主要成果

作者研究所重点关注的是大气化学中的分子与自由基或自由基与自由基之间的反应。这些自由基一般具有较强的成键能力和较高的反应活性,它们参与反应时会放出大量的热,使富能的加成物处于高度活化状态,很快进一步异构化或生成其他产物。反应形成的活性物种及产物种类非常多,机理非常复杂。此外,某些反应,不仅涉及基态的反应,还可能涉及激发态的反应,以及态与态之间的交叉等,通过实验来研究这些反应存在很多困难,因此本文采用量子化学方法对这些复杂反应的机理和动力学进行了研究,得到了实验上难以观测到的反应信息。

大量研究表明, NCO 自由基是含氮燃料燃烧过程中一种重要的中间产物^[63]。一方面,它在含氮燃料氧化生成 NO_x , 并在“prompt” NO 形成过程中扮演着重要的角色^[64]; 另一方面, NCO 自由基在 NO_x 的快速消除和热消除过程中起着重要的作用^[65-66]。另外, NCO 自由基也是 HCN 氧化过程一种关键的中间产物。NCO 自由基的动力学研究在大气化学和燃烧化学领域有着十分重要的理论和现实意义。正因如此,该课题一直被理论科学家和实验化学家广泛关注^[67-94]。

大气中的碳氢化合物泛指各种烃类及其衍生物,一般用 HC 表示。大气化学中碳氢化合物通常指八个碳原子以下的有机化合物。碳氢化合物如烷烃、烯烃及烷基苯等,本身毒性不明显,他们可被大气中的·OH 等自由基或氧化剂所氧化,生成二次污染物,并参与光化学烟雾的形成。1968 年全世界碳氢化合物的年排放量为 $1.858 \times 10^9 \text{ t}$; 其中极大多数为甲烷,约占 $1.600 \times 10^9 \text{ t}$; 城市大气中汽车尾气排放是碳氢化合物的主要来源。因此有必要对其反应过程的详细机理进行研究,以期实现能有目的的控制和利用燃烧过程。这在环境保护以及能源利用等领域均有重要意义。正因如此,该课题一直被理论和实验科学家所广泛关注^[95-105]。

C、H 和 S 是宇宙中含量最为丰富的原子,而含 S 化合物、自由基及离子广泛存在于地球外层大气环境和星际大气中。虽然它们只占空气体积的百万分之一,但是这很小的部分在大气和生物圈内起着很重要的作用。富 S 煤或含 S 有机物燃烧过程中产生的有机 S 小分子自由基(主要包括 CH_3S 、 CH_2SH 、 HCS 、 CH_3SS 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ 、 CH_3CHSH 、 CH_3SCH_2 和 HSCH_2

CH_2 等)及不稳定有机 S 化合物(主要包括 CH_2S 、 CH_3SH 和 CH_3SSCH_3 等),是含 S 有机物中的重要瞬态物种,也是有机 S 化合物在大气中氧化过程的重要中间体^[106-108]。近年来由于含 S 燃料的燃烧和氧化所释放的含 S 有机物已成为环境污染的一个重要因素,如酸雨的形成、可见度的降低、气候的变迁等。因此,含 S 有机物的稳定性以及它们与大气中其它物种的反应成为化学家和环境学家倍加关注的研究对象,是目前理论和实验研究的热点之一^[109-118]。这些问题的研究对消除有机 S 化合物大气污染,环境保护等实际应用具有重要的指导意义。

研究主要包括采用精确的量子化学和分子反应动力学的计算方法,研究了 NCO 自由基与碳氢化合物(HC)、脂肪醇反应;含硫 RS 自由基(主要是 CH_3S 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ 和 CH_2SH)与 NO_2 和 O_2 的反应;脂肪醇与 NH 和 NH_2 的微观反应过程。这些反应属于复杂气相反应,反应过程中涉及的中间体、过渡态、产物很多。为了准确地研究此类反应过程,我们主要考虑了以下几个方面:第一,理论方法和基组的选择。综合考虑,应用最为广泛的 Density Functional Theory (DFT) 方法(B3LYP, BHandHLYP)以及从头算方法(MP2),同时选取较大的基组(cc-pVTZ, 6-311++G(d,p))。高水平能量计算应用 G_n , BMC-CCSD, QCISD(T)/6-311G(d,p) 等方法。第二,动力学方法的选择。在精确势能面的基础上,我们需要选择合适的计算速率常数的方法,如过渡态理论,来研究反应的速率常数随温度和压力的变化关系。

本书是将作者在博士阶段的研究内容进行系统整理,并作为今后的科研工作参考。主要内容分为以下几个方面:一是分析了以 NCO 自由基与碳氢化合物(HC)和脂肪醇、含硫 RS 自由基与 NO_2 和 O_2 的反应、脂肪醇与 NH 和 NH_2 反应为研究对象的研究背景,阐明研究本课题的意义和目的;二是介绍研究中涉及的理论问题及计算方法,奠定了理论基础;三是详细研究了 $\text{NCO} + \text{CH}_3$ 反应和 $\text{NCO} + \text{C}_2\text{H}_5$ 反应的微观机理,分析了各个势能面上最小点的结构和相对稳定性,找出了反应的多条生成通道并通过能量分析确定主要产物通道;四是介绍利用双水平直接动力学方法研究的 $\text{NCO} + \text{CH}_4$ 、 $\text{NCO} + \text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{NCO} + \text{C}_3\text{H}_8$ 反应的微观机理、速率常数;五是利用双水平直接动力学方法计算 $\text{NCO} + \text{CH}_3\text{OH}$ 和 $\text{NCO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 氢抽提反应、速率常数;六是详细研究了 CH_3OH 与 NH 和 NH_2 反应的微观机理、给出反应的势能面,指出最佳反应通道;七是研究 $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}_2$ 和 $\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ 的反应机理;八是研究 CH_2SH 与 O_2 和 NO_2 的反应机理,并得到相关结论。结果表明这两个反应均存在直接氢抽提和加成消除反应机理,且后者优于前者发生。最后,将作者的本课题进行总结。

参考文献

- [1] 曾谨言. 量子力学 [M]. 科学出版社, 2000 年 01 月第三版, p1 - 25.
- [2] 帅志刚, 邵久书等. 理论化学原理与应用. 北京: 科学出版社, 2008
- [3] 陈敏伯等著. 计算化学—从理论化学到分子模拟. 北京: 科学出版社, 2009
- [4] 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学基本原理和从头计算法 [M]. 科学出版社, 2009.
- [5] 王仲成, 朱永官. 环境科学国际合作的理论机制研究 [J]. 生态学报, 2010, 30 (7): 1946 - 1954.
- [6] 戴树桂. 环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006. p28 - 156
- [7] 唐孝炎. 大气环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [8] 裘祖文. 电子自旋共振波谱 [M]. 北京: 科学出版社, 1980.
- [9] 徐广智, 何光龙. 瞬态自由基的二维化学诱导动态电子自旋极化 (2D - CIDEP) [J]. 波谱学杂志, 1997, 14 (1): 1 - 6
- [10] 洪新. 光解自由基化学诱导动态电子极化的自由基对极化机理研究 [R]. 安徽师范大学硕士学位论文. 2006.
- [11] Fockenberg C, Hall G E, Preses, J M, et al. Kinetics and Product Study of the Reaction of CH_3 Radicals with $\text{O} (^3\text{P})$ Atoms Using Time Resolved Time-of-Flight Spectrometry [J]. J Phys Chem A, 1999, 103 (29): 5722 - 5731.
- [12] Blitz M A, McKee K W, Pilling M J, et al. Experimental Rate Measurements for $\text{NS} + \text{NO}$, O_2 and NO_2 , and Electronic Structure Calculations of the Reaction Paths for $\text{NS} + \text{NO}_2$ [J]. J Phys Chem A, 2002, 106 (36): 8406 - 8410.
- [13] Carr S A, Glowacki D R, Liang C - H, et al. Experimental and modeling studies of the pressure and temperature dependences of the kinetics and the OH yields in the acetyl + O_2 reaction [J]. J Phys Chem A, 2011, 115 (6): 1069 - 1085.
- [14] Glowacki D R, Pilling M J. Unimolecular reactions of peroxy radicals in atmospheric chemistry and combustion [J]. Chem Phys Chem, 2010, 11 (18): 3836 - 3843.

[15] Vanhaelemeersch S, Hoeymissen J V, Vermeylen D, et al. SiF₂ as a primary desorption product of Si etching by F atoms. Interpretation of laser-induced fluorescence spectra: rate constant of the gas phase SiF₂ + F reaction [J]. J Appl Phys, 1991, 70 (7): 3892 – 3898.

[16] Carl S A, Sun Q, Peeters J. Laser-Induced Fluorescence of Nascent CH from Ultraviolet Photodissociation of HCCO and the Absolute Rate Coefficient of the HCCO + O₂ Reaction over the Range $T = 298 - 839$ K [J]. J Chem Phys, 2001, 114 (23): 10332 – 10341.

[17] Schoon N, Amelynck C, Vereecken L, et al. Selected ion flow tube study of the reactions of H₃O⁺, NO⁺ and O₂⁺ with some monoterpene oxidation products [J]. Int J Mass Spectrom, 2004, 239 (1): 7 – 16.

[18] Vranckx S, Peeters J, Carl S A. Kinetics of O (¹D) + H₂O and O (¹D) + H₂: Absolute rate coefficients and O (³P) yields between 227 and 453 K [J]. Phys Chem Chem Phys, 2010, 12 (32): 9213 – 9221.

[19] Peeters J, Müller J – F. HO_x radical regeneration in isoprene oxidation via peroxy radical isomerisations. II: experimental evidence and global impact [J]. Phys Chem Chem Phys, 2010, 12 (42): 14227 – 14235.

[20] Lü R, Rao Y, Zhang W K et al. Phase measurement in nonlinear optics of molecules at air/water interface with femtosecond laser pulses [J]. Proceedings of the SPIE Conference on Nonlinear Spectroscopy [J], 2002, No. 4812 – 4815: p115 – 124.

[21] Zhang Z, Zheng D S, Guo Y, et al. Water penetration/accommodation and phase behaviour of the neutral langmuir monolayer at the air/water interface probed with sum frequency generation vibrational spectroscopy (SFG – VS) [J]. Phys Chem Chem Phys, 2009, 11 (6): 991 – 1002.

[22] Qiu M H, Ren Z F, Che L, et al. Observation of Feshbach Resonances in the F + H₂ → HF + H Reaction [J]. Science, 2006, 311 (5766): 1440 – 1443.

[23] Xiao C L, Xu X, Liu S, et al. Experimental and theoretical differential cross sections for a four-atom reaction: HD + OH → H₂O + D [J]. Science, 2011, 333 (6041): 440 – 442.

[24] Eyring H, Gershinowitz H, Sun C E. The absolute rate of homogeneous atomic reactions [J]. J Chem Phys, 1935, 12 (3): 786 – 796.

[25] Xu S C, Irle S, Lin M C. Quantum chemical prediction of reaction pathways and rate constants for reactions of NO and NO₂ with monovacancy de-

fects on graphite (0001) surfaces [J] . J Phys Chem C, 2010, 114 (18): 8375 – 8382.

[26] Zhu R S, Lin M C. Ab Initio Chemical Kinetics for Reactions of ClO with Cl₂O₂ isomers [J] . J Chem Phys, 2011, 134 (5): 054307 – 1 – 054307 – 6.

[27] Raghunath P, Lin M C. Ab Initio Chemical Kinetics for SiH₃ Reactions with Si_xH_{2x+2} (x = 1 ~ 4) [J] . J Phys Chem A, 2010, 114 (51): 13353 – 13361.

[28] Zhu R S, Lin M C. Ab Initio Chemical Kinetic Study on the Reactions of ClO with C₂H₂ and C₂H₄ [J] . J Phys Chem A, 2010, 114 (51): 13395 – 13401.

[29] Maeda S, Ohno K, Morokuma K J. A theoretical study on the photodissociation of acetone: insight into the slow intersystem crossing and exploration of nonadiabatic pathways to the ground state [J] . J Phys Chem Lett, 2010, 1 (12): 1841 – 1845.

[30] Maeda S, Komagawa S, Uchiyama M, et al. Finding Reaction Pathways for Multicomponent Reactions: The Passerini Reaction Is a Four-Component Reaction [J] . Angew Chem Int Ed, 2011, 50 (3): 644 – 649.

[31] Buszek R J, Francisco J S. The Gas-Phase Decomposition of CF₃OH with Water: A Radical-Catalyzed Mechanism [J] . J Phys Chem A, 2009, 113 (18): 5333 – 5341.

[32] Yu H G, Francisco J S. Theoretical Study of the Reaction of CH₃ with HOCO Radicals [J] . J Phys Chem A, 2009, 113 (16): 3844 – 3849.

[33] Lin L, Nguyen M T. Theoretical study of CO oxidation on small gold cluster anions: role of the carbonate adducts [J] . Chem Phys Lett, 2010, 498 (1 – 3): 120 – 124.

[34] Lin L, Claes P, Höltzl T, et al. The structure of Au₆Y⁺ in the gas phase [J] . Phys Chem Chem Phys, 2010, 12 (42): 13907 – 13913.

[35] Hansen N, Klippenstein S J, Westmoreland P R, et al. A combined ab initio and photoionization mass spectrometric study of polyynes in fuel-rich flames [J] . Phys Chem Chem Phys, 2008, 10 (3): 366 – 374.

[36] Knepp M, Meloni G, Jusinski L E, et al. Theory, Measurements, and Modeling of OH and HO₂ Formation in the Reaction of Cyclohexyl Radicals with O₂ [J] . Phys Chem Chem Phys, 2007, 9 (31): 4315 – 4331.

[37] Jasper W, Klippenstein S J, Harding L B, et al. Kinetics of the Reaction of Methyl Radical with Hydroxyl Radical and Methanol Decomposition

[J] . J Phys Chem A, 2007, 111 (19): 3932 – 3950.

[38] Shama S, Green W H. Computed rate coefficients and product yields for $c - C_5H_5 + CH_3 - \rightarrow$ products [J] . J Phys Chem A, 2009, 113 (31): 8871 – 8882.

[39] Goldsmith C F, Ismail H, Abel P R, et al. Pressure and Temperature Dependence of the Reaction of Vinyl Radical with Alkenes II: Measured Rates and Predicted Product Distributions for Vinyl + propene [J] . Proc Combust Inst, 2009, 32 (1): 139 – 148.

[40] Wang J, Ding Y H, Zhang S W, et al. Theoretical study on the methyl radical with chlorinated methyl radicals $CH_{3-n}Cl_n$ ($n = 1, 2, 3$) and CCl_2 [J] . J Comput Chem, 2007, 28 (5): 865 – 876

[41] Xiao B, Zhao J X, Ding, Y H, et al. Theoretical studies of chemisorption of NO_2 molecules on SiC nanotube [J] . Surf Sci, 2010, 604 (21 – 22): 1882 – 1888.

[42] Zhao J X, Ding Y H, Cai Q H, et al. Theoretical studies of the magnetism of the first-row adatom on the silicon carbide (SiC) nanotube [J] . J Phys Chem C, 2010, 114 (9): 3825 – 3829.

[43] Wang Y, Liu J Y, Li Z S, et al. Theoretical study and rate constant calculation for reaction of CF_3CH_2OH with OH [J] . J Comput Chem, 2007, 28 (4): 802 – 810.

[44] Cui F C, Pan X L, Liu W, et al. Elucidation of the methyl transfer mechanism catalyzed by chalcone *o*-methyltransferase: A density functional study [J] . J Comput Chem, 2011, 32 (14): 3068 – 3074.

[45] Wu N N, He C Z, Duan X M, et al. Theoretical mechanistic study on the reaction of CN radical with HNCN [J] . J Comput Chem, 2011, 32 (7): 1449 – 1455.

[46] Hou H, Wang B S. Ab initio study of the reaction of propionyl (C_2H_5CO) radical with oxygen (O_2) [J] . J Chem Phys, 2007, 127 (5): 054306 – 1 – 054306 – 9.

[47] Song X L, Li J C Hou H, et al. Extensive theoretical studies of a new energetic material: Tetrazino-tetrazine-tetraoxide (TTTO) [J] . J Comput Chem, 2009, 30 (12): 1816 – 1820.

[48] Xin Y N, Zhao M, Li Z S, et al. Theoretical investigation of the reaction of imidogen with fulminic acid [J] . J Chem Theory Comput, 2009, 5 (8): 2021 – 2029.

[49] Li J, Hou H, Wang B. Ab initio molecular dynamics study of the e-