

氧气和CS自由基反应势能面的密度泛函理论研究

白洪涛,黄旭日,于健康,孙家钟

吉林大学理论化学研究所

收稿日期 修回日期 网络版发布日期 接受日期

摘要 应用量子化学从头计算和密度泛函理论(DFT)对O₂和CS自由基的反应进行了研究。在B3LYP/6-311G~(**)水平上计算出了各物种的优化构型、振动频率和零点振动能(ZPVE)。各物种的总能量由CCSD(T)/6-311G~(**)/B3LYP/6-311G~(**)给出,

并对总能量进行了零点能校正。计算结果表明:CS自由基中的C端沿着O₂的双键中线方向进攻,进行加成反应,反应的第一步放出大量的热量(450 kJ/mol),推动反应继续进行,从稳定的中间体4(Cs)出发,反应主要通过O的相邻位置的迁移生成P₁(CO+SO)和P₃

(COS+O);通过S的相邻位置的迁移生成了重要的反应复合物(complex 1),进一步离解为产物P₂(CO₂+S)。计算结果可以很好地解释反应机理。

关键词 [从头计算法](#) [密度泛函理论](#) [势能面](#) [游离基](#) [氧](#) [碳硫](#) [反应机理](#)

分类号 [0641](#)

Theoretical Study on Reaction Mechanism of the CS Radical with Oxygen

Bai Hongtao,Huang Xuri,Yu Jiankang,Sun Jiazhong

Institute of Theoretical Chemistry, State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Jilin University

Abstract The singlet potential energy surface for the CSO₂ system was investigated at the hybrid density functional B3LYP and CCSD(T) (single-point) levels with 6-311G~(**) basis set in order to clarify the reaction mechanism of the radical CS with oxygen. It is shown that the C-site of the CS radical attacks the O₂ bond and forms the isomer 4. The entrance step gives out a lot of energy. The isomer 4 undergoes the 1,2 O-atom shift or the 1,2 S-atom shift and ultimately forms the products. This mechanism can excellently express the formation of the P₁(CO + SO), P₂(CO₂+S) and P₃(COS+O).

Key words [AB INITIO CALCULATION](#) [DFT](#) [POTENTIAL ENERGY SURFACES](#) [FREE RADICAL](#) [OXYGEN](#) [CS](#) [REACTION MECHANISM](#)

DOI:

通讯作者

扩展功能

本文信息

▶ [Supporting info](#)

▶ [PDF\(0KB\)](#)

▶ [\[HTML全文\]\(0KB\)](#)

▶ [参考文献](#)

服务与反馈

▶ [把本文推荐给朋友](#)

▶ [加入我的书架](#)

▶ [加入引用管理器](#)

▶ [复制索引](#)

▶ [Email Alert](#)

▶ [文章反馈](#)

▶ [浏览反馈信息](#)

相关信息

▶ [本刊中 包含“从头计算法”的相关文章](#)

▶ [本文作者相关文章](#)

- [白洪涛](#)
- [黄旭日](#)
- [于健康](#)
- [孙家钟](#)