

研究论文

CH₃SH与NO₂的反应机理及动力学

许保恩^{a,b} 李晓艳^a 曾艳丽^a 孟令鹏^{*,a} 张萍^b 刘占荣^b

(^a河北师范大学计算量子化学研究所 石家庄 050016)

(^b石家庄学院化工学院 石家庄 050035)

收稿日期 2009-2-17 修回日期 2009-4-14 网络版发布日期 2009-10-14 接受日期 2009-5-18

摘要

在G3B3, CCSD(T)/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(d,p)水平上详细研究了CH₃SH与基态NO₂的微观反应机理. 在B3LYP/6-311++G(d,p)水平得到了反应势能面上所有反应物、过渡态和产物的优化构型, 通过振动频率分析和内禀反应坐标(IRC)跟踪验证了过渡态与反应物和产物的连接关系. 在CCSD(T)/6-311++G(d,p)和G3B3水平计算了各物种的能量, 得到了反应势能面. 利用经典过渡态理论(TST)与变分过渡态理论(CVT)并结合小曲率隧道效应模型(SCT), 分别计算了在200~3000 K温度范围内的速率常数k_{TST}, k_{CVT}和k_{CVT/SCT}. 研究表明, 该反应体系共存在5个反应通道, 其中N进攻巯基上H原子生成CH₃S+HNO₂的通道活化势垒较低, 为主要反应通道. 动力学数据也表明, 该通道在200~3000 K计算温度范围内占绝对优势, 拟合得到的速率常数表达式为 $k_{\text{CVT/SCT}} = 1.93 \times 10^{-16} T^{0.21} \exp(-558.2/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

关键词

CH₃SH NO₂- [反应机理](#) [速率常数](#)

分类号 [O643.12](#)

DOI:

通讯作者:

孟令鹏 menglp@mail.hebtu.edu.cn

作者个人主页:

许保恩^a; 李晓艳^a 曾艳丽^a 孟令鹏^{*,a}; 张萍^b 刘占荣^b

扩展功能

本文信息

▶ [Supporting info](#)

▶ [PDF](#) (506KB)

▶ [\[HTML全文\]](#) (0KB)

▶ [参考文献\[PDF\]](#)

▶ [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](#)

▶ [引用本文](#)

▶ [Email Alert](#)

相关信息

▶ [本刊中 包含 “](#)

[CH₃SH” 的相关文章](#)

▶ [本文作者相关文章](#)

· [许保恩, 李晓艳, 曾艳丽, 孟令鹏, 张萍, 刘占荣](#)