

大气中甲酸硫酸酐增强新粒子形成机制的理论研究

李欣忻¹, 安国策², 宋小鸣¹, 倪爽¹, 白凤杨¹, 潘秀梅³, 赵震^{1,4}

(1. 沈阳师范大学化学化工学院, 能源与环境催化研究所, 沈阳 110034;

2. 中国刑事警察学院刑事科学技术学院, 沈阳 110035;

3. 东北师范大学化学学院, 动力电池国家地方联合重点实验室, 长春 130024;

4. 中国石油大学理学院, 重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要 三氧化硫(SO₃)和甲酸(FA)可以快速反应形成甲酸硫酸酐(FSA), 与公认的成核前驱体硫酸(SA)相比, FSA 具有较低的饱和蒸汽压和较多的分子间相互作用位点, 对大气新粒子形成(NPF)具有潜在贡献, 然而, 其成核能力尚不清楚. 本文通过密度泛函理论评估了FSA与大气中常见的62种物质的成核能力, 并将其与其母体化合物甲酸和典型成核前驱体硫酸的成核潜力进行了对比, 整体评估了FSA对新粒子形成的潜在贡献及大气影响. 结果表明, FSA和大气中的常见单体均可自发形成二聚体, 且在与含胺基的18种物质形成的二聚体团簇内部发生了质子转移, 其中, FSA与单乙醇胺(MEA)二体团簇的吉布斯自由能(ΔG)值最负, 表明MEA促进FSA的初始成核能力最强. 其次, 基于形成的最稳定团簇FSA-MEA、FSA的成核前驱体FA和SA分别与MEA形成的二聚体团簇FA-MEA和SA-MEA, 探究了团簇的水合作用及吸湿性规律, 发现随着水分子($n=0\sim 6$)的增多, 团簇的稳定性增加, 在不同的湿度条件下, 二聚体水合物对湿度的敏感性顺序为SA-MEA > FSA-MEA > FA-MEA. 随着尺寸的增大, 团簇的各向同性平均极化率、瑞利光散射强度均呈线性增加, 其顺序为FSA-MEA > SA-MEA > FA-MEA, 表明FSA-MEA增强大气气溶胶的消光特性能力强于FA-MEA和SA-MEA, 对大气能见度产生不利的影响.

关键词 甲酸硫酸酐; 二聚体; 大气气溶胶; 水合团簇; 成核能力

中图分类号 O641 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250313

Theoretical Study on the Mechanism of Atmospheric New Particle Formation Enhanced by Formic Sulfide Anhydride in Atmosphere

LI Xinxin¹, AN Guoce², SONG Xiaoming¹, NI Shuang^{1*},

BAI Fengyang^{1*}, PAN Xiumei³, ZHAO Zhen^{1,4}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Catalysis for Energy and Environment,

Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China;

2. College of Forensic Science and Technology,

Criminal Investigation Police University of China, Shenyang 110035, China;

3. School of Chemistry, National and Local Joint Key Laboratory of Power Batteries,

收稿日期: 2025-10-27. 网络首发日期: 2025-11-27.

联系人简介: 倪爽, 女, 博士, 讲师, 主要从事环境理论化学及计算催化化学方面的研究. E-mail: nis223@nenu.edu.cn

白凤杨, 男, 博士, 副教授, 主要从事环境理论化学及计算催化化学方面的研究. E-mail: baify492@nenu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22476134, 22306127)、辽宁省自然科学基金(批准号: 2024-BS-106)、辽宁省基础科学研究基金(批准号: JYTQN2023419)和国家级大学生创新创业训练计划项目(批准号: 202410166005)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 22476134, 22306127), the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China(No.2024-BS-106), the Basic Scientific Research Foundation Project of Liaoning Province, China(No.JYTQN2023419) and the National Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students, China(No.202410166005).

Northeast Normal University, Changchun 130024, China;

4. State Key Laboratory of Heavy Oil, College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract Sulfur trioxide (SO_3) and formic acid (FA) rapidly react to form formic sulfuric anhydride (FSA). Compared with sulfuric acid (SA), a well-established nucleation precursor, FSA exhibits lower saturation vapor pressure and a greater number of intermolecular interaction sites, suggesting its potential contribution to atmospheric new particle formation (NPF). However, its nucleation capability remains unclear. This study employs density functional theory to evaluate the nucleation potential of FSA with 62 common atmospheric species, and compares it with that of its parent compound formic acid and the typical nucleation precursor sulfuric acid, thereby comprehensively assessing FSA's potential role in NPF and its atmospheric implications. The results indicate that FSA can spontaneously form dimers with common atmospheric monomers, and proton transfer occurs within dimer clusters formed with 18 amine-containing compounds. Among these, the FSA-monoethanolamine (MEA) dimer exhibits the most negative ΔG value, indicating that MEA possesses the strongest ability to promote initial nucleation of FSA. Furthermore, based on the most stable clusters (FSA-MEA, FA-MEA, and SA-MEA), the hydration behavior and hygroscopicity of these dimers were investigated. It was found that cluster stability increases with the number of water molecules ($n=0-6$). Under varying humidity conditions, the sensitivity of dimer hydrates to humidity follows the order: SA-MEA>FSA-MEA>FA-MEA. As cluster size increases, both the isotropic mean polarizability and Rayleigh scattering intensity increase linearly, in the order: FSA-MEA> SA-MEA>FA-MEA. This suggests that FSA-MEA has a stronger capacity to enhance the light extinction properties of atmospheric aerosols than FA-MEA and SA-MEA, thereby exerting a more adverse impact on atmospheric visibility.

Keywords Formic acid thionic anhydride; Dimer; Atmospheric aerosol; Hydrated clusters; Nucleation capacity

大气颗粒物是当前环境污染的重要原因之一^[1,2], 其对气候变化、空气质量和人类健康等方面都具有严重的影响^[3-5]. 新粒子形成(NPF)是颗粒物进入大气的途径之一^[5,6]. 研究表明, 成核是NPF的关键步骤^[7]. 因此, 深入研究新粒子的成核机制对理解颗粒物的来源具有重要的科学意义.

目前, 有机硫化合物在大气气溶胶的形成中起着重要作用^[8], 含硫的氧化物(SO_2 和 SO_3)是形成硫酸(SA)的重要中间体^[9,10], 也是间接导致酸雨的主要污染物之一^[11,12]. 此外, 羧酸在大气中的气相和颗粒相中均被观测到, 并且可以通过与大气中的其它物质结合来稳定预成核团簇^[13-15], 其大气浓度可达 10^{10} mol/mL^[16,17]. 研究表明, 羧酸易与 SO_3 形成具有一 OSO_3H 官能团的羧基硫酸酸酐^[18-21]. Mackenzie等^[18]首次发现由 SO_3 和 HCOOH 作为前体物生成的甲酸硫酸酐(FSA), 并证实 SO_3 和 HCOOH 形成的双分子复合物稳定性高于 $\text{SO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{HCOOH-H}_2\text{O}$ 等复合物. 研究表明, 与 HCOOH 和 H_2SO_4 相比, FSA具有更低的饱和蒸气压, 并且具有更多的分子间相互作用位点, 有利于气相中新粒子的形成^[22-24]. 据报道, FSA浓度可达 5×10^4 mol/mL^[21], 在 SO_3 和 HCOOH 浓度较高的污染地区, 其含量还会上升. 因此, 推测FSA具备促进大气成核的潜力, 其强度有可能与 H_2SO_4 和 HCOOH 存在竞争关系, 甚至有可能强于这两种酸. 但是目前关于FSA的相关研究较少.

含FSA的二聚体团簇FSA-X(X代表不同前体物)的形成是FSA诱导成核的关键步骤. FSA-X二聚体团簇的吉布斯自由能(ΔG)是评估各类化合物成核潜力的关键参数. 水在地球大气中广泛存在, 其浓度比其它冷凝气体高8~10个数量级, 是大气中最丰富的资源之一^[25]. 它可以通过提供氢键供体和受体, 和大气中的大多数物质形成氢键等非共价相互作用, 从而稳定分子团簇. 因此, 水合作用对促进团簇的生长或对成核阶段关键分子团簇的组成有影响^[26]. 如果忽略水蒸气的作用, 将会严重低估实际大气条件下的成核作用.

单乙醇胺(MEA)是一种基准溶剂, 广泛用于基于胺的燃烧后 CO_2 捕集技术以及化学和制药工业的原料^[27-29]. MEA吸收剂捕集 CO_2 过程中排放的污染物之一为气态MEA, 其是大气中典型胺类化合物, 大气浓度范围为 $4.93 \times 10^6 \sim 4.10 \times 10^7$ mol/mL^[30], 已被检测为不同地点PM2.5的重要成分^[31,32]. 研究表明, MEA对甲磺酸(MSA)驱动的NPF具有显著促进作用^[33], 且MEA可与 SO_3 反应生成硫酸盐成核产

物,是大气中SO₃脱除的重要途径之一^[34].选取MEA作为代表性大气前体物,可反映FSA在实际大气环境中的成核潜力.

因此,为了探究FSA在实际环境下的大气行为,并分析上述成核前驱体[SA,甲酸(FA)]的竞争关系.本文采用三步方案深化对诱导成核的理解:首先,运用量子化学方法计算了62种选定化合物的FSA-X二聚体团簇的 ΔG 值.这些化合物包括含硫/氮氧化物、氨、胺、碳基化合物、单羧酸、二羧酸、硫化物、硫醇、醇、砜、苯并噻唑、过氧化物和过氧甲基硫代甲酸氢等,均在海洋大气中被检测到.其次,通过量子化学方法评估FSA-X二聚体团簇,从而筛选出含FSA和常见气体组成的最稳定二聚体FSA-MEA.在此基础上构建FA-MEA,SA-MEA两种二聚体和所确定最稳定二聚体FSA-MEA进行比较,从而初步评估FSA的大气成核能力.最后,为了研究大气中的水合作用对团簇的影响,针对FSA,FA,SA与MEA所形成的最稳定二聚体水合物,研究了其水合物的结构信息、拓扑信息、热力学性质、温度依赖性、压力依赖性、海拔高度依赖性、湿度依赖性和光学性质,从而探究FSA潜在的大气行为.本研究将增强对FSA在大气中行为的理解,为防治其对大气环境造成的影响提供理论基础.

1 计算方法

已有研究证明,人工蜂群可以有效地获得高质量的大气分子团簇基态结构^[35-37].在这项工作中,用ABCluster程序结合CHARMM力场^[38]或UFF力场^[39]获得了5000个初始结构,保留了1000个能量最低的结构.采用MOPAC 2016^[40]软件结合PM7半经验方法对保留结构进行预优化^[41],并确定了100个能量较低的结构进行进一步的优化筛选.后续采用Gaussian 16软件包^[42]在M06-2X/6-311+G(2d,p)水平上进行结构优化.M06-2X被认为是计算大气分子团簇平衡结构和热力学性质的可靠和准确的方法^[43].在对最后10个聚类结构进行优化时,为了保证结果的准确性,选择更高水平的基组6-311++G(3df,3pd),并进行频率计算,保证得到的聚类结构不存在虚频率.最后,通过对团簇的吉布斯自由能进行排序得到能量最低的结构,认为该结构是团簇最稳定的结构.

根据Bader的理论,利用分子中的原子理论(AIM)得到的所有电子密度 $\rho(r)$ 、拉普拉斯密度 $\nabla^2\rho(r)$ 、拉格朗日动能 $G(r)$ 、势能密度 $V(r)$ 和能量密度 $H(r)$ 等拓扑性质来表征氢键的性质^[44].与AIM相关的所有计算均在Multiwfn 3.6程序包上进行,并用可视化分子动力学(VMD)进行可视化^[45].

此外,根据支持信息中描述的方法,研究了团簇的相关性质:温度依赖性、压力依赖性、海拔依赖性、湿度依赖性和光学性质.

2 结果与讨论

2.1 二聚体

研究了FSA和大气中常见的62种气体^[46](其结构和详细信息列于表S1和图S1,见本文支持信息)形成的二聚体团簇,其最稳定构型的几何结构如图S2(见本文支持信息)所示.绝大多数的二聚体几何构型呈现出锥形特征.当FSA与甲醇胺(AEA)、丙氨酸(Ala)、苯胺(Ani)、天冬氨酸(Asp)、半胱氨酸(Cys)、苯并噻吩(BT)、二甲胺(DMA)、二乙胺(DEA)、乙胺(EA)、乙二胺(EDA)、 γ -氨基丁酸(GABA)、甘氨酸(GlyC)、甲胺(MA)、单乙醇胺(MEA)、氨(NH₃)、L-丝氨酸(Ser)、三甲胺(TMA)和缬氨酸(Val)18个单体聚合时,均发生质子转移,FSA中—OSO₃H基团的H转移到碱性胺基分子的N上,这与SA-DMA(硫酸-二甲胺)体系中硫酸质子转移的情况类似^[47].在考察三乙胺(TEA)与FSA二聚体的相互作用时,由于TEA的氮原子上已经连接3个乙基,使其无法作为质子受体接受质子,因此并未发生质子转移.可推测,这一现象归因于TEA分子结构中所存在的显著空间位阻效应^[48],该效应严重阻碍了FSA与TEA之间的聚合反应,使得该过程无法自发进行.

FSA和大气中常见的62种气体形成的团簇二聚体在M06-2X/6-311++G(3df,3pd)水平优化下团簇全局最小值热力学参数列于表S2(见本文支持信息).通过对62种二聚体的结合能(ΔE)、焓变(ΔH)和 ΔG 进行统计,发现仅二甲硫醚(DMS)、乙二醛(Gly)、甲硫醇(MeSH)、甲基亚磺酸(MSIA)和三乙胺

(TEA)5种单体不能与FSA自发形成二聚体,其余57种二聚体团簇的 ΔG 值均在 $-80.83 \sim -2.12$ kJ/mol之间,其中发生质子转移的18种二聚体的 ΔG 值在 $-80.83 \sim -30.80$ kJ/mol之间.可以发现,当两个单体形成二聚体并在过程中发生质子转移时, ΔG 值较低,结构更稳定,其中,FSA-MEA的 ΔG 为 -80.83 kJ/mol,是最稳定的二聚体.研究表明,质子转移可以增强团簇的稳定程度^[49,50].

在确定最稳定的二聚体为FSA-MEA后,保持体系中的碱不变,将FSA替换为其形成前驱体甲酸(FA)和硫酸(SA),探究了不同酸性前驱体的成核能力.在M06-2X/6-311++G(3df,3pd)水平优化下得到的FA-MEA,SA-MEA,FSA-MEA团簇全局最小值热力学参数列于表1.通过对比3种二聚体的 ΔE , ΔH 和 ΔG 发现,二聚体FSA-MEA的 ΔE , ΔH 和 ΔG 值明显低于二聚体FA-MEA,SA-MEA.这是由于FSA同时含有羧基($-\text{COOH}$)和磺酸基($-\text{OSO}_3\text{H}$)双官能团,相较于仅含单羧基的FA和单磺酸基的SA,具有更多的分子间相互作用位点,且FSA中 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 结构的酸性显著强于FA的 $-\text{COOH}$,也略强于SA的 $-\text{OSO}_3\text{H}$,易与MEA发生质子转移,形成离子型氢键从而稳定团簇.研究表明,在二聚体FA-MEA和SA-MEA中并未发生质子转移,说明相比于SA和FA,由这两种酸脱水形成的酸酐FSA和MEA的成核能力更强.

Table 1 Calculated binding energy (ΔE), enthalpy (ΔH), and Gibbs free energy (ΔG) for the global minima at the M06-2X/6-311++G(3df,3pd) level of theory FA-MEA, SA-MEA, FSA-MEA at 298.15 K and 1×10^5 Pa

| Reaction | $\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ |
|-----------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1FSA+1MEA \rightarrow 1FSA-1MEA | -132.09 | -134.07 | -80.83 |
| 1FA+1MEA \rightarrow 1FA-1MEA | -70.84 | -73.10 | -24.08 |
| 1SA+1MEA \rightarrow 1SA-1MEA | -119.65 | -121.05 | -68.99 |

此外,对团簇二聚体中分子的相互作用进行了分析,其AIM图及其拓扑信息如图S3和表S3(见本文支持信息)所示.由图S3可见,在FSA和单体形成的二聚体中作用力多以分子间氢键为主,除FSA-TEA外,其余二聚体至少含有一个氢键.已有研究表明,当 $\nabla^2\rho(r)$ 和 $H(r)$ 均 >0 时,氢键的作用力较弱,当 $\nabla^2\rho(r)>0$, $H(r)<0$ 时,表现为强氢键作用^[51].由表S3可见,在一个已发生质子转移的二聚体中,相比于其它氢键,由质子转移形成的氢键强度更大,这也和更低的热力学数据相吻合.以最稳定的二聚体FSA-MEA为例,其结构中共含有3个氢键,其中,发生质子转移形成的氢键 $\rho(r)$ 值为0.0475 a. u.,另外两个氢键的 $\rho(r)$ 值分别为0.0248和0.0151 a. u.,说明质子转移增强了氢键的强度,这与Han等^[52]研究的3-羟基-4,4-二甲基戊二酸(HDMGA)和二甲胺(DMA)与水的团簇结果一致.在FSA-MEA团簇中 $\nabla^2\rho(r)$ 均大于0,除发生质子转移的 $H(r)<0$,表现为强而稳定的氢键外,其余 $H(r)>0$,表现为弱的氢键作用.在FA-MEA,SA-MEA团簇中 $\nabla^2\rho(r)$ 也均大于0,虽未发生质子转移,但其形成N \cdots H \cdots O的 $H(r)$ 均小于0,表现为强氢键作用,对应的氢键强度 $\rho(r)$ 分别为0.0608和0.0785 a. u.,同时,发现当碱性前体物单体中含有一C=O时,绝大多数单体的氧原子会与FSA形成O \cdots H \cdots O,表现很强的氢键作用,如乙醛(AA)和FSA形成的二聚体中对应的氢键强度 $\rho(r)$ 为0.0806 a. u.,丙酮(AC)和FSA形成二聚体的 $\rho(r)$ 值为0.0758 a. u.,上述两种情况的氢键强度甚至超过了由质子转移所形成的氢键强度,但综合整体热力学信息 ΔG 结果来看,这种强的氢键作用并不能决定其最终稳定性.团簇中的质子转移使团簇形成离子型氢键,这种强静电相互作用的贡献远大于单一中性氢键,而乙醛、丙酮与FSA仅形成中性氢键,无电荷分离效应.由此可见,团簇的整体稳定性是多个相互作用协同作用的结果,而非单一最强相互作用的体现.

综上所述,当FSA和所聚合的单体发生质子转移时,对团簇的稳定性影响最大.同时,氢键的强弱并不是判断团簇稳定性的唯一标准,空间位阻、质子转移等其它信息会共同影响团簇的稳定性.通过模拟FSA和大气中常见的62种单体聚合,发现FSA与57种单体所形成的二聚体的吉布斯自由能值小于0.通过对比发现,FSA和MEA的成核能力远大于其前驱体FA,略大于SA,这说明FSA具备更强的大气成核能力,解释了其对大气成核的促进作用.

2.2 水合团簇

2.2.1 结构和拓扑

大气中的水合作用对团簇的成核影响不容忽视,否则就会严重低估生长路径对

NPF的贡献^[50,53,54]. 以二聚体FSA(SA, FA)-MEA为例, 选择1~6个水分子探究其水合作用, 并对水合团簇中分子的相互作用进行了分析(其AIM图及其拓扑信息见图S4和表S4, 本文支持信息). 图1为在M06-2X/6-311++G(3df, 3pd)水平优化下得到的FSA-MEA-*n*W, FA-MEA-*n*W, SA-MEA-*n*W(*n*=1~6)团簇最稳定的几何结构. 水合团簇的几何结构均为三维的空间结构, 当*n*=4~6时, 团簇的几何构型可近似看作三角锥型. 在水合团簇中均含有O—H···H和N—H···H两种氢键, 且所含氢键的数目随着水分子的增加而增加, 其中满足 $\nabla^2\rho(r)>0$, $H(r)<0$ 的个数较未水合的二聚体增多, 表明水合团簇含有更多强而稳定的氢键. 以FA-MEA-6W为例, 在该团簇中含有6个强而稳定的氢键, 而在二聚体FA-MEA中仅含有1个. 二聚体FSA-MEA的氢键 $\rho(r)$ 范围为0.0151~0.0475 a. u., 水合团簇FSA-MEA-*n*W(*n*=1~6)的氢键 $\rho(r)$ 范围为0.0038~0.0502 a. u., 仅当*n*=2和3时, 水合团簇最大的 $\rho(r)$ 低于二聚体FSA-MEA最大的 $\rho(r)$. 可能的原因为新形成的水分子间氢键与FSA-MEA原有强氢键存在竞争作用. 2~3个水分子的空间排布易形成局部拥挤的三维构型, 导致 $\rho(r)$ 值低于为二聚体. 当*n*≥4时, 水分子数目增多可形成更舒展的笼状或三角锥型结构, 空间位阻减小. 此时, 水分子形成连续氢键链, 通过分子间协同作用稳定原有强氢键, 最大 $\rho(r)$ 值超过二聚体, 表明在水丰富的环境中, FSA-MEA倾向于与水聚合形成更大更稳定的结构. 对于FA-MEA-*n*W(*n*=1~6)和SA-MEA-*n*W(*n*=1~6)团簇, 水分子的引入使团簇中发生了质子转移, 酸中的H转移到MEA的胺基, 由此可见, 水分子对团簇成核有促进作用.

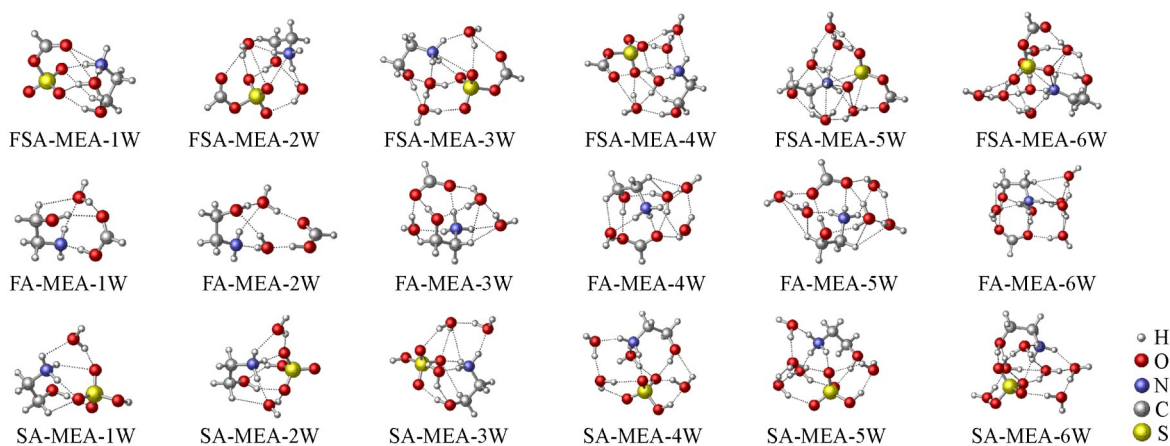


Fig. 1 Geometrical configurations of global minima in FSA-MEA-*n*W, FA-MEA-*n*W, SA-MEA-*n*W (*n*=1—6) optimized at the M06-2X/6-311++G(3df, 3pd) level

2.2.2 热力学性质 研究一个团簇的热力学性质对该团簇本身具有重要意义, 有助于理解其稳定性和存在条件. 在M06-2X/6-311++G(3df, 3pd)水平优化下的FSA-MEA-*n*W, FA-MEA-*n*W, SA-MEA-*n*W(*n*=1~6)团簇全局最小值热力学参数列于表S5(见本文支持信息). 结果表明, 随着水分子数量的增加, 水合团簇的 ΔE 逐渐减小, 其值在-108.38~-400.88 kJ/mol之间, 表明对FSA-MEA, FA-MEA, SA-MEA的水合过程是一个能量损失反应. ΔH 随着尺寸的增加逐渐减小, 这一趋势类似于 ΔE , 当*n*=1~6时, 团簇的 ΔH 值在-113.04~-419.80 kJ/mol之间, 且随着团簇中水分子数量的增加, ΔH 值变小, 说明其放热性随团簇尺寸的增加而增加. 水合团簇FSA-MEA-*n*W, FA-MEA-*n*W, SA-MEA-*n*W的 ΔG 值范围分别为-92.45~-119.37 kJ/mol, -24.18~-31.40 kJ/mol, -90.67~-124.59 kJ/mol, 均小于未水合二聚体的 ΔG 值[FSA-MEA(-80.83 kJ/mol), FA-MEA(-24.08 kJ/mol), SA-MEA(-68.99 kJ/mol)], 表明在大气中有水分子参与的情况下, 水会促进团簇的成核. 可以发现, 尽管二聚体SA-MEA的稳定性不如FSA-MEA, 但当*n*≥4时, 水合团簇SA-MEA-*n*W拥有比FSA-MEA-*n*W更负的 ΔG 值, 说明在保持其它条件不变且大气中的水分子丰富时, 二聚体SA-MEA更易与水分子形成稳定的团簇而存在, 充分体现了大气中的水对团簇成核的重要影响. 此外, 随着*n*值从1增大到6, ΔG 值呈减小的趋势, 表明反应自发进行的程度随着水合团簇尺寸的增加而增加, 说明FSA-MEA, FA-MEA, SA-MEA团簇倾向于以更稳定的水合形式存在, 且水分子数量越多, 团簇结合能与稳定性越强, 反应自发性也越强.

2.2.3 大气相关性(温度, 压力和海拔高度) 在实际大气条件下, 温度、压力和海拔高度等均可对团簇的组成产生影响. 为了全面估算不同大气条件对团簇吉布斯自由能的影响, 探究了以下3种情况下团簇吉布斯自由能的变化: (1) 大气压力不同($0.19 \times 10^5 \sim 1 \times 10^5$ Pa)^[55-57], 温度恒定(298.15 K); (2) 大气温度不同(217~298 K)^[54,56,57], 压力恒定(1×10^5 Pa); (3) 大气高度不同(0~12 km), 即不同的大气温度和压力, 相关结果如图2所示.

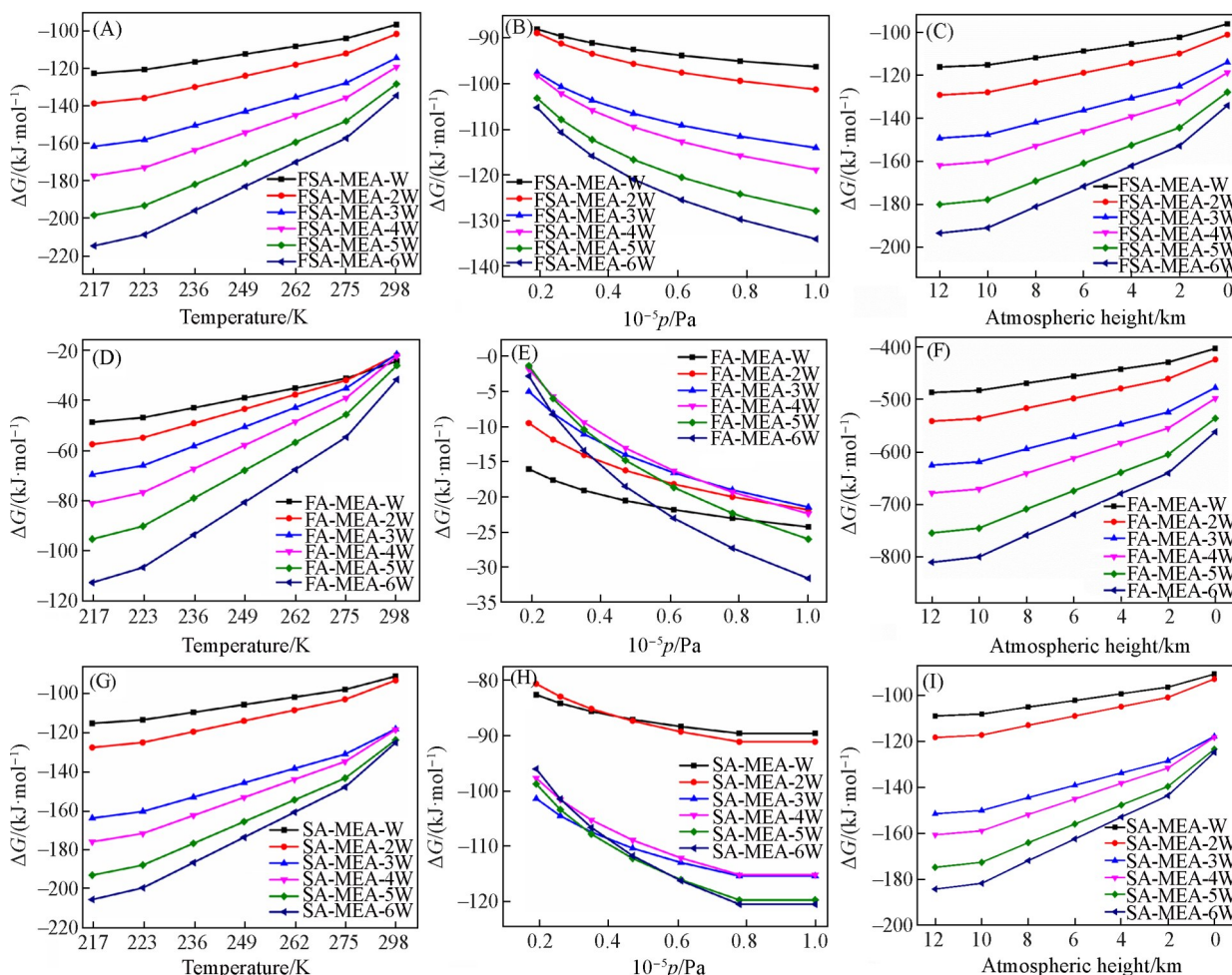


Fig. 2 Gibbs free energy of formation of FSA-MEA- n W(A—C), FA-MEA- n W(D—F) and SA-MEA- n W (G—I) ($n=1-6$) with different atmospheric temperature(A, D, G), atmospheric pressure(B, E, H) and atmospheric height(C, F, I)

图2(A)~(C), (D)~(F)和(G)~(I)分别为 FSA-MEA- n W, FA-MEA- n W 和 SA-MEA- n W ($n=1-6$) 的 ΔG 随温度、压力和海拔高度的变化曲线. 可见, 水合团簇吉布斯自由能的温度、压力和高度效应都是相似的. 以 FSA-MEA 的一水合物为例, 图2(A)显示了 FSA-MEA- n W ($n=1-6$) 团簇的吉布斯自由能随大气温度的变化. 当温度从 298 K 降到 217 K 时, FSA-MEA-W 团簇的吉布斯自由能的降低幅度为 26.01 kJ/mol, 这之前对二甲胺团簇的研究一致^[58]. 图2(B)显示了 FSA-MEA- n W ($n=1-6$) 团簇的吉布斯自由能随大气压力的变化. 当压力由 0.19×10^5 Pa 升高至 1×10^5 Pa 时, FSA-MEA-W 团簇吉布斯自由能的降低幅度为 8.23 kJ/mol, 表明低压会降低团簇的稳定性. 对于 FSA-MEA- n W 来说, 在压力恒定(1×10^5 Pa)时, 通过改变温度得到的吉布斯自由能值的变化幅度比在恒定温度(298.15 K)时改变压力变化的幅度大, 说明温度对团簇的吉布斯自由能的影响大于压力的影响. 进而, 研究了温度和压力的总效应, 即大气高度对团簇生成反应的影响. 图2(C)显示了 FSA-MEA- n W ($n=1-6$) 团簇的吉布斯自由能随大气高度的变化. 当海拔从 0 km 升高到 12 km 时, FSA-MEA-W 吉布斯自由能的降低幅度为 20.02 kJ/mol, 说明随着海拔升高, 团簇自发性增强, 团簇更容易形成. 由此可以推断, 大气高度的增加更有

利于大尺寸水合物的形成. 可见, 温度越低, 海拔高度越高, 压力越大时, 水合团簇的稳定性越强.

2.2.4 湿度依赖性 在大气中, 水合物的分布往往受到大气湿度的影响, 为了深入理解水合团簇的主要分布形式, 在 298.15 K 条件下, 研究了不同相对湿度 (RH=20%, 50% 和 80%) 下团簇的分布情况 (图 3). 随着 RH 的增大, 水合团簇水化程度逐渐增强. 这与先前报道中氨-甲胺-硫酸^[59]水合体系一致. 然而, 不同水合团簇的水合物分布是不同的. 由图 3(A) 可见, FA-MEA 的一水合物占比高达 99%, 且其分布对湿度不敏感, 即在不同湿度下, 其一水化合物的比例几乎保持不变. 由图 3(B) 可见, FSA-MEA-*n*W (*n*=1~6) 团簇的主要存在形式为一水合物、二水合物和三水合物, 其中, 一水合物占绝对优势. 随着相对湿度的增加, 一水合物 FSA-MEA 的含量从 20% 湿度下的 96.4% 下降为 80% 湿度下的 80.0%, 但二水合物和三水合物的含量从 20% 湿度下的 2.8%, 0.8% 分别增加到 9.2%, 10%, 相对湿度的增加可以促进团簇的形成, 提高 FSA-MEA-*n*W (*n*=1~6) 团簇的湿度敏感性. 由图 3(C) 可见, SA-MEA-*n*W (*n*=1~6) 团簇的主要存在形式为一水合物和三水合物, 三水合物占据绝对优势, 当 RH=20%, 50% 和 80% 时, 三水合物的占比分别高达 68%, 91%, 94%, 远远高于 FA-MEA 和 FSA-MEA 的三水合物所占比例. 因此, 在这些水合物中, SA-MEA 水合物对湿度最敏感. 但当水合团簇中的水分子大于 3 个时, 在 RH=20%, 50%, 80% 时, 除了 SA-MEA 的四水合物的分布分数为 0.4%, 1.7%, 2.8% 外, 其它团簇的分布分数均小于 0.1%. 这之前报道的 Ala-SA-*n*W (丙氨酸-硫酸-水), NA-MFA-*n*W (硝酸-甲基甲酰胺-水) 相似^[60,61], 这可能是因为团簇结构中, 水分子增多会对整个结构起到稀释的作用, 从而使团簇变得相对不稳定. 从以上的讨论发现, 尽管随着水合团簇尺寸的变大, 热力学变得更有利. 但在具体的大气条件下, 大尺寸团簇的分布受湿度的影响分布很少.

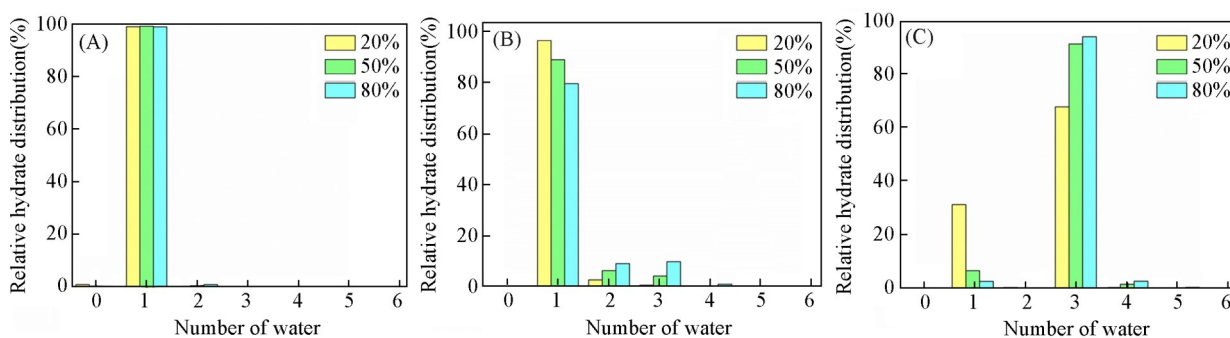


Fig. 3 Hydrate distributions of FA-MEA-*n*W(A), FSA-MEA-*n*W(B), SA-MEA-*n*W(*n*=1~6)(C) clusters under different RH levels(20%, 50% and 80%)

2.2.5 光学性质 气溶胶通过散射和吸收入射太阳辐射对气候和大气能见度产生重要影响. 研究分子尺度上的团簇关于瑞利散射特性对理解气溶胶对大气能见度的影响十分必要^[62]. 具有代表性的光学性质包括各向同性平均极化率和瑞利光散射强度, 计算如下:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (1)$$

$$\mathfrak{R}_n = 45(\bar{\alpha})^2 + 13(\Delta\alpha)^2 \quad (2)$$

式中: $\bar{\alpha}$ 和 \mathfrak{R}_n 分别表示各向同性平均极化率和瑞利光散射强度; α 表示各向异性极化率.

在 M062X/6-311+G(2d,p) 水平上计算了 FSA-MEA-*n*W, FA-MEA-*n*W, SA-MEA-*n*W (*n*=1~6) 团簇的各向同性平均极化率 $\bar{\alpha}$ 、各向异性极化率 $\Delta\alpha$ 、瑞利光散射强度 \mathfrak{R}_n 和退偏振比 σ_n , 如图 4 所示.

从图 4(A) 可以看出, FSA-MEA-*n*W, FA-MEA-*n*W, SA-MEA-*n*W (*n*=1~6) 各向同性平均极化率与团簇的大小密切相关. 极化率以及由此产生的瑞利散射与给定体积内的电子数量有关. 因此, 增加取代基的数量也会提高极化率和散射. 当 *n* 从 1 取到 6 时, FSA-MEA-*n*W, FA-MEA-*n*W, SA-MEA-*n*W 的 $\bar{\alpha}$ 分别增加了 43.02, 43.61 和 43.67 a. u.. 随着团簇尺寸的增大, 各向同性平均极化率值呈线性增加, 这与 Ni 等^[61]研究的 NA-FA-*n*W (硝酸-甲酸-水) 团簇, NA-MFA-*n*W (硝酸-N-甲基甲酰胺-水) 团簇的结果一致. 瑞利光散射强度 \mathfrak{R}_n 也随团簇尺寸的增大呈线性增加, 其增大趋势可归因于团簇的极化率逐渐增

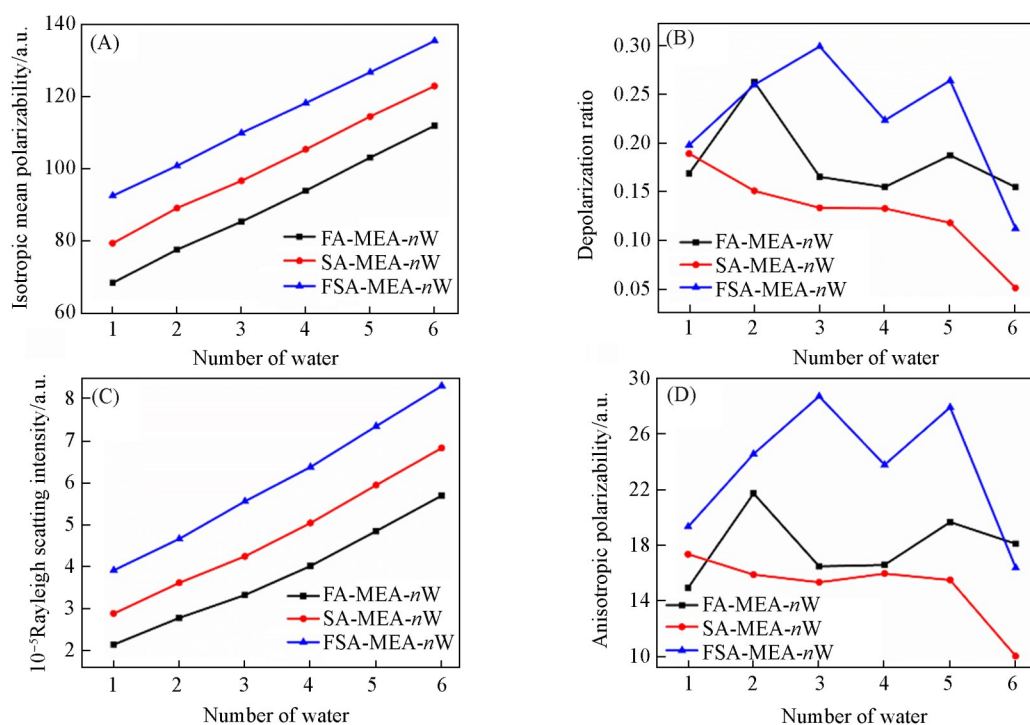


Fig. 4 Isotropic mean polarizability(A), anisotropic polarizability(B), Rayleigh light scattering intensity(C) and depolarization ratio(D) as a function of water molecule for FSA-MEA- n W, FA-MEA- n W, SA-MEA- n W($n=1-6$) clusters

大,使得 $\mathfrak{R}_n = 45(\bar{\alpha})^2 + 13(\Delta\alpha)^2$ 中的 $(\bar{\alpha})^2$ 项将在较大粒子的瑞利散射中占主导地位^[63].从图4(C)可以看出,FSA-MEA- n W水合团簇的瑞利散射强度明显高于FA-MEA- n W,SA-MEA- n W水合团簇.当 $n=1-4$ 时,FSA-MEA- n W的瑞利散射强度 \mathfrak{R}_n 范围为 $3.90 \times 10^5 \sim 6.37 \times 10^5$ a. u.,高于之前研究的一系列体系,如Formamide-SA- n W(甲酰胺-硫酸-水)的 $2.0 \times 10^5 \sim 4.9 \times 10^5$ a. u.,Urea-SA- n W(尿素-硫酸-水)的 $2.6 \times 10^5 \sim 5.8 \times 10^5$ a. u.^[64],这表明FSA-MEA- n W($n=1-6$)团簇能增强大气气溶胶的瑞利散射强度,进而间接增强大气气溶胶的消光特性.这不仅会直接降低大气能见度,还可能加剧区域雾霾天气的形成,尤其是在污染物与湿度协同作用下,该团簇的生成与增长可能成为PM2.5的重要来源之一,进而对区域空气质量与人体健康构成潜在威胁.可发现各向异性极化率和退偏振比与团簇尺寸没有明显的依赖关系[图4(B)和(D)].这与Ni等^[65]研究的GA-base- n W(戊二酸-碱-水)结果一致.各向异性极化率与退偏振比呈现出类似的变化趋势,这是由于退偏振比来源于各向同性平均极化率和各向异性极化率的共同作用,其中,各向异性极化率占主导地位.

3 结 论

采用量子化学计算方法研究了62种单体与FSA的成核机制.选取MEA作为代表性大气前体物参与二体成核,分析了成核和水合团簇形成过程中的结构特征和拓扑特征,探讨了温度、压力、海拔和湿度等大气条件对成核的影响,并对团簇的光学性质进行了研究.结果表明,团簇的形成是一个自发的过程,主要由分子间的质子转移和氢键相互作用驱动,与SA和FA相比,FSA具有更多的氢键位点,与MEA的成核能力顺序为FSA>SA>FA,这一发现证实,在含胺类物质丰富的污染环境中,FSA可成为NPF的重要驱动因子.此外,水的存在可以进一步增强簇的成核.考虑到实际大气条件,团簇的形成更可能发生在低温、高压和海拔较高的环境中.在湿度方面,湿度敏感性顺序为SA-MEA>FSA-MEA>FA-MEA.含有FSA的团簇对水分子的保留能力不如SA团簇.光学性质的分析结果表明,FSA的引入可以增强消光性能,从而降低大气能见度,并有助于环境污染.本文在理论层次对FSA对大气

影响作出具体评价,有望为降低或有效防治其对大气环境造成的影响提供理论基础。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250313>.

参 考 文 献

- [1] Yi Y., Zhou X., Xue L., Wang W., *Environ. Chem. Lett.*, **2018**, 16(3), 1083—1088
- [2] Nair A. S., Singh P., Soni K., Meena K., Sharma R., *Urban Clim.*, **2023**, 49, 101478
- [3] Su H., Cheng Y., Pöschl U., *Acc. Chem. Res.*, **2020**, 53(10), 2034—2043
- [4] Lee S. H., Gordon H., Yu H., Lehtipalo K., Haley R., Li Y. X., Zhang R. Y., *Geophys. Res. Atmos.*, **2019**, 124(13), 7098—7146
- [5] Kulmala M., Kontkanen J., Junninen H., Lehtipalo K., Manninen H. E., Nieminen T., Petäjä T., Sipilä M., Schobesberger S., Rantala P., Franchin A., Jokinen T., Järvinen E., Äijälä M., Kangasluoma J., Hakala J., Aalto P. P., Paasonen P., Mikkilä J., *Science*, **2013**, 339(6122), 943—946
- [6] Leverentz H. R., Siepmann J. I., Truhlar D. G., Loukonen V., Vehkamäki H., *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117(18), 3819—3825
- [7] Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., Maso M. D., Lauri A., Kerminen V. M., Birmili W., Mcmurry P. H., *J. Aerosol Sci.*, **2004**, 35(2), 143—176
- [8] Li L., Kumar M., Zhu C., Zhong J., Francisco J. S., Zeng X. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(6), 1816
- [9] Carmona-Garcia J., Trabelsi T., Frances-Monerris A., Cuevas C. A., Saiz-Lopez A., Roca-Sanjuan D., Francisco J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(44), 18794—18802
- [10] Long B., Xia Y., Bao J. L., Carmona-Garcia J., Martin J. C. G., Plane J. M. C., Saiz-Lopez A., Roca-Sanjuan D., Francisco J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(20), 9172—9177
- [11] Wang Y. X., Zhang Q. Q., Jiang J. K., Zhou W., Wang B. Y., He K. B., Duan F. K., Zhang Q., Philip S., Xie Y. Y., *J. Geophys. Res. Atmos.*, **2014**, 119(17), 10425—10440
- [12] Zhang R., Wang G., Guo S., Zamora M. L., Wang Y., *Chem. Rev.*, **2015**, 115(10), 3803—3855
- [13] Elm J., Myllys N., Olenius T., Halonen R., Kurtén T., Vehkamäki H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19(6), 4877—4886
- [14] Fang X., Hu M., Shang D., Tang R., Shi L., Guo S., *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2020**, 7(6), 388—394
- [15] Xu W., Zhang R., *J. Chem. Phys.*, **2013**, 139(6), 064312
- [16] Kavouras I. G., Mihalopoulos N., Stephanou E. G., *Nature*, **1998**, 395(6703), 683—686
- [17] Isaacman-Vanwertz G., Massoli P., O'Brien R., Lim C., Franklin J. P., Moss J. A., Hunter J. F., Nowak J. B., Canagaratna M. J., Misztal P. K., Arata C., Roscioli J. R., Herndon S. T., Onasch T. B., Lambe A. T., Jayne J. T., Su L., Knopf D. A., Goldstein A. H., Worsnop D. R., Kroll J. H., *Nat. Chem.*, **2018**, 10(4), 462—468
- [18] Mackenzie R. B., Dewberry C. T., Leopold K. R., *Science*, **2015**, 349(6243), 58—61
- [19] Yao L., Fan X., Yan C., Daellenbach K. R., Li C., Wang Y., Guo Y., Dada L., Rissanen M. P., Cai J., *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2020**, 7(11), 809—818
- [20] Tan X. F., Zhang L., Long B., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22, 8800—8807
- [21] Smith C. J., Huff A. K., Ward R. M., Leopold K. R., *J. Phys. Chem. A*, **2019**, 124(4), 601—612
- [22] Nguyen Q. T., Christensen M. K., Cozzi F., Zare A., Hansen A. M. K., Kristensen K., Tulinius T. E., Madsen H. H., Christensen J. H., Brandt A., Massling A., Nøjgaard K. J., Glasius M., *Atmos. Chem. Phys.*, **2014**, 14(17), 8961—8981
- [23] Huff A. K., Mackenzie R. B., Smith C. J., Leopold K. R., *J. Phys. Chem. A*, **2017**, 121(30), 5659—5664
- [24] Smith C. J., Huff A. K., Mackenzie R. B., Leopold K. R., *J. Phys. Chem. A*, **2017**, 121(47), 9074—9080
- [25] Kulmala M., Petäjä T., Ehn M., Thornton J., Sipilä M., Worsnop D. R., Kerminen V. M., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2014**, 65, 21—37
- [26] Depalma J. W., Doren D. J., Johnston M. V., *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118(29), 5464—5473
- [27] Xie H. B., He N., Song, Z., Chen J., Li X., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53(8), 3363—3372
- [28] Xie H. B., Zhou Y., Zhang Y., Johnson J. K., *Reaction., J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114(43), 11844—11852
- [29] da Silva E. F., Booth A. M., *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, 47(2), 659—660
- [30] Ho S. S. H., Li L., Qu L., Cao J., Lui K. H., Niu X., Lee S. C., Ho K. F., *Air Qual. Atmos. Hlth.*, **2018**, 12, 389—399
- [31] Borduas N., Abbatt J. P. D., Murphy J. G., *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, 47(12), 6377—6383
- [32] Zhang Q., Anastasio C., *Atmos. Environ.*, **2003**, 37(16), 2247—2258
- [33] Shen J., Xie H. B., Elm J., Ma F., Chen J., Vehkamäki H., *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53, 14387—14397
- [34] Wang R., Mu R. X., Li Z. Y., Zhang Y. Q., Yang J. H., Wang G. H., Zhang T. L., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2024**, 26(32), 21777—21788
- [35] Liu L., Hao L., Zhang H., Zhong J., Bai Y., Ge M., Li Z. S., Yu C., Zhang X., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20, 17406—17414
- [36] Lu Y., Liu L., Ning A., Yang G., Liu Y., Kurtén T., Vehkamäki H., Zhang X., Wang L., *Geophys. Res. Lett.*, **2020**, 47(2), e2019GL085627
- [37] Engsvang M., Elm J., *ACS Omega*, **2022**, 7, 8077—8083
- [38] Vanommeslaeghe K., Hatcher E., Acharya C., Kundu S., Zhong S., Shim J., Darian E., Guvench O., Lopes P. E. M., Vorobyov I., *J.*

- Comput. Chem.*, **2009**, *31*, 671—690
- [39] Rappe A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., Goddard W. A. I., Skiff W. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10024—10035
- [40] Stewart J. J. P., *MOPAC 2016*, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, **2016**
- [41] Stewart J. J. P., *J. Mol. Model.*, **2013**, *19*, 1—32
- [42] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Andres M. H., Hada P., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A. Jr., Iyengar S. S., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., *Gaussian 16, Revision C.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2016**
- [43] Schmitz G., Elm J., *ACS Omega*, **2020**, *5*, 7601—7612
- [44] Rfw B., Streitwieser A., Neuhaus A., Laidig K. E., Speers P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4959—4965
- [45] Lu T., Chen F., *J. Comput. Chem.*, **2012**, *33*(5), 580—592
- [46] Ma F. F., Xie H. B., Zhang R., Su L., Jiang Q., Tang W., Chen J., Engsvang M., Elm J., He X. C., *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, *57*(17), 6944—6954
- [47] Henschel H., Navarro J. C. A., Yli-Juuti T., Kupiainen-Määttä O., Olenius T., Ortega I. K., Clegg S. L., Kurtén T., Riipinen I., Vehkamäki H., *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118*(14), 2599—2611
- [48] Ma X., Zhou K., Ren M., Wang M., Yu J., *Chin. J. Org. Chem.*, **2019**, *39*(10), 2796—2801
- [49] Amy L. N., Xin Y., Junguang Y., Soojin K., Ho-Wah H., Lian H., Chailu Q., Lian Y., *Mol. Pharmaceutics*, **2023**, *20*(2), 1347—1356
- [50] Li J., Feng Y. J., Jiang S., Wang C. Y., Huang W., *Atmos. Environ.*, **2019**, *219*(15), 117005
- [51] Rozas I., Alkorta I., Society J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *122*(45), 11154—11161
- [52] Han Y. J., Feng Y. J., Miao S. K., Jiang S., Liu Y. R., Wang C. Y., Chen J., Wang Z. Q., Huang T., Li J., Huang W., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*(40), 25780—25791
- [53] Kildgaard J., Mikkelsen K. V., Bilde M., Elm J., *J. Phys. Chem. A*, **2018**, *122*(43), 8549—8556
- [54] Chen D., Li D., Wang C., Luo Y., Liu F., Wang W., *Chemosphere*, **2020**, *244*, 125538
- [55] Seinfeld J., Pandis S., Noone K., *Physics Today*, **1998**, *51*, 88—90
- [56] Gonzalez J., Anglada J. M., Buszek R. J., Francisco J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(10), 3345—3353
- [57] Ji Y. M., Wang H. H., Gao Y. P., Li G. Y., An T. C., *Atmos. Chem. Phys.*, **2013**, *13*(22), 11277—11286
- [58] Li S. M., Li J. Q., Yang L., Liu F. S., Ao W. Q., Li Y., *Mater. Des.*, **2016**, *108*(15), 51—59
- [59] Wang C. Y., Jiang S., Liu Y. R., *J. Phys. Chem. A*, **2018**, *122*(13), 3470—3479
- [60] Wang C. Y., Ma Y., Chen J., Jiang S., Liu Y. R., Wen H., Feng Y. J., Hong Y., Huang T., Huang W., *J. Phys. Chem. A*, **2016**, *120*(15), 2357—2371
- [61] Ni S., Meng T. T., Huang G. Q., Tang Y. Z., Bai F. Y., Zhao Z., *J. Phys. Chem. A*, **2023**, *127*(25), 5402—5413
- [62] Harczuk I., Vahtras O., Ågren H., *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120*(18), 4296—4301
- [63] Elm J., Norman P., Bilde M., Mikkelsen K. V., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*(22), 10883—10890
- [64] Ge P., Luo G., Luo Y., Huang W., Xie H., Chen J., *Chemosphere*, **2018**, *213*, 453—462
- [65] Ni S., Bai F. Y., Pan X. M., *Chemosphere*, **2021**, *275*, 130063

(Ed.: Y, K, S)