单分子正则速率常数理论计算的研究*

李宗和 冯文林 王 艳 张绍文 刘若庄
(北京师范大学化学系,北京 100875)

摘要 对单分子反应在不对称 Eckart 位垒隧道校正的基础上,通过计算累积反应几率 $N(E)$,而获得微正则速率常数 $k(E)$ 和正则速率常数 $k(T)$. 并设计了完整的计算程序,以 HCN → CNH(I) 及 FNC → NCF(II) 反应为例进行了计算. 对于反应 (I) 理论计算结果与实验数据一致,反应 (II) 的计算结果与采用国际通用 POLYRATE 程序计算的 $k^{CVT/MEPSAG}(T)$ 值相符合.

关键词 单分子反应 速率常数 理论计算

利用理论方法较精确地计算化学反应速率常数,一直是理论化学工作者的重要研究方向之一. 近年来,在这方面取得了许多重要成果[1~3]. 但这些方法一般需要较好的反应势能面,造成很大的计算工作量,难以应用到原子数较多的分子体系. 因此,在保持计算精度的基础上减少计算量是研究速率常数理论计算的一个重要发展方向[4]. 在过渡状态理论模型下,利用微正则速率常数 $k(E)$ 计算正则速率常数 $k(T)$,一般可以得到比较满意的结果. 本文研究了在微正则速率常数基础上,考虑隧道效应校正后,单分子正则速率常数的计算方法. 并应用该方法计算了两个反应实例,得到了比较满意的结果.

1 理论概述

对于一个粒子数一定、能量 (E) 一定的反应体系,微正则速率常数 $k(E)$ 通常可表示为[5]:

$$k(E)=\frac{N(E)}{h\rho(E)}\ , \tag{1}$$

式中 h 为 Planck 常数,$N(E)$ 为积累反应几率(过渡态处体系的状态数),$\rho(E)$ 为反应物的态密度. 对于单分子反应,若采用 Eckart 势垒隧道校正,用量子力学的方法计算 $N(E)$ 及用经典方法计算 $\rho(E)$,则 (1) 式可具体表达为[6]:

$$k_{QM}(E)=\frac{(F-1)!\prod_{i=1}^{F}\hbar\omega_i}{h\sum_{K=-J}^{J}(E-W_{J,K})^{F-1}}\sum_{K=-J}^{J}\sum_{n}P\left[E-V_0-\sum_{i=}^{F-1}\hbar\omega_i^{\neq}\left(n_i+\frac{1}{2}\right)-W_{J,K}^{\neq}\right], \tag{2}$$

1995-09-21 收稿,1995-12-20 收修改稿
*国家自然科学基金和国家教育委员会基金资助项目

式中 F 为振动自由度，$n=\{n_1, n_2, \cdots, n_{F-1}\}$ 为振动集合量子数，J 为体系的转动量子数，ω_i 和 $\omega_i^{\neq}$ 分别表示反应物和过渡态的振动频率（$\omega_i^{\neq}$ 为非虚振动频率），$W_{J,K}$ 和 $W_{J,K}^{\neq}$ 分别表示反应物和过渡态的转动能，V_0 为反应位垒．$P[\cdots]$ 为隧道几率，它可利用 Eckart 位垒计算得到[6].

对于正则系综（即粒子数和温度一定的体系），根据统计理论，正则反应速率常数 $k(T)$ 是微正则速率常数 $k(E)$ 的统计平均[7]．两者的关系可表示为：

$$k(T)=\frac{\int_0^{\infty} k(E)f(E,T)\mathrm{d}E}{\int_0^{\infty} f(E,T)\mathrm{d}E}, \tag{3}$$

式中 $f(E,T)$ 是体系温度为 T 时的能量分布函数，且

$$f(E,T)=\rho(E)\mathrm{e}^{-E/k_{\mathrm{B}}T}, \tag{4}$$

k_{B} 为 Boltzmann 常数．我们可将 (1) 式代入 (3) 式，并应用 (4) 式而得出：

$$k(T)=\frac{\int_0^{\infty} N(E)\mathrm{e}^{-E/k_{\mathrm{B}}T}\mathrm{d}E}{hQ(T)}, \tag{5}$$

其中

$$Q(T)=\int_0^{\infty} f(E,T)\mathrm{d}E \tag{6}$$

是反应物单位体积的配分函数．若将转动和电子运动按经典方法处理，则 (5) 式可写为：

$$k(T)=\frac{\sigma Q_{\mathrm{r}}^{\neq}(T)Q_{\mathrm{el}}^{\neq}(T)}{hQ^{R}(T)}\sum_n\int_0^{\infty} P\left[E-V_0-\sum_{i=1}^{F-1}\hbar\omega_i^{\neq}\left(n_i+\frac{1}{2}\right)\right]\mathrm{e}^{-E/k_{\mathrm{B}}T}\mathrm{d}E, \tag{7}$$

且

$$Q^{R}(T)=Q_{\mathrm{r}}^{R}(T)Q_{\mathrm{el}}^{R}(T)Q_{\mathrm{v}}^{R}(T),$$

$$Q_{\mathrm{v}}^{R}(T)=\prod_{i=1}^{m}Q_{\mathrm{v}}^{i}(T),$$

式中 σ 为反应对称数，$Q_{\mathrm{r}}^{\neq}(T)$, $Q_{\mathrm{el}}^{\neq}(T)$ 为过渡态处转动和电子单位体积的配分函数，$Q_{\mathrm{r}}^{R}(T)$, $Q_{\mathrm{el}}^{R}(T)$, $Q_{\mathrm{v}}^{R}(T)$ 为反应物的转动、电子、振动配分函数，$Q_{\mathrm{v}}^{i}(T)$ 是第 i 个模振动配分函数．单分子的平动配分函数在反应物和过渡态处是相等的．公式 (7) 即为计算正则反应速率常数 $k(T)$ 的公式．

2　$k(E)$ 和 $k(T)$ 的计算实例

根据上述理论，使用自编程序，在 VAX4000 计算机上研究了以下 2 个反应的微正则速率常数 $k(E)$ 和正则速率常数 $k(T)$.

$$HCN \rightarrow CNH(I)$$
$$FNC \rightarrow NCF(II)$$

表 1 列出了计算上述 2 个反应速率常数所需的数据，该数据是利用从头算 6-31G* 计算得到的，反应位垒均采用 MP2 相关能校准(II)．根据 Pople 等人大量的计算结果，实验得到的振动频率比自洽场从头算的计算值平均小 12%[8]，因此表中的频率除 HCN 是取自实验值外，其它均是折合后的数值．

表 1 反应 I 和反应 II 计算速率常数所需数据表[a)]

	I		II	
V_0		211.40		114.00
	反应物	过渡态	反应物	过渡态
振动	727.0	1973.0	207.7	720.6
频率	727.0	2 539.1	207.7	1 707.0
	2 129.0	1 069.8i	1 004.5	348.71
	3 442.0		2 221.1	
转动	46.0	49.5	11.3	14.9
常数	46.0	56.1	11.3	21.0
	0.0	417.5	0.0	51.9

a) 单位：能量 kJ/mol，频率 cm^{-1}，转动常数 $\times 10^9$ Hz

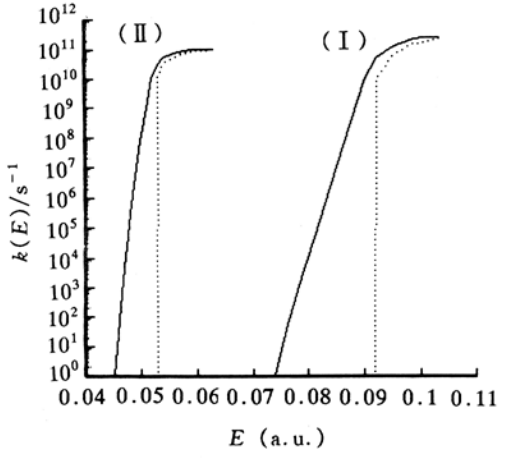


图 1 反应(I)和(II)微正则速率常数 $k(E)$ 随能量 E 的变化曲线

图 1 给出了按(2)式 $J=0$ 时反应(I)和(II)的微正则速率常数随能量的变化，图中实线表示考虑隧道效应的情况，虚线表示无隧道效应的情况．可以看出，当能量 $E \geqslant V_0+E^{TSZP}$ (E^{TSZP} 表示过渡态的零点振动能)时，不考虑隧道效应对 $k(E)$ 的影响不大；当 $E<V_0+E^{TSZP}$ 时，若不考虑隧道效应，$k(E)=0$，若考虑隧道效应，则 $k(E)$ 仍较大；因此，当 $E<V_0+E^{TSZP}$ 时计算 $k(E)$ 应考虑隧道效应．从图中还可以看出，对于反应(I)，当 E 比 V_0+E^{TSZP} 小近 50 kJ/mol 时，$k(E)$ 为零，而对于反应(II)，当 E 比 V_0+E^{TSZP} 小 16 kJ/mol 时，$k(E)$ 就变为零，故氢迁移反应的隧道效应比氟迁移反应更加显著，这与物理实际相吻合．图 2 给出了反应(II)在 HF/6-31G* 水平上的内禀反应坐标(IRC)，图 3 给出根据反应途径 Hamiltonian 研究获得的垂直于 IRC 的振动频率沿 IRC 的变化．在此基础上利用国际通用程度 POLYRATE 计算的反应(II)的正则变分过渡态理论考虑半经典振动基态绝热隧道校准的速率常数 $k^{CVT/MEPSAG}$．表 2 给出了按(7)式计算的 2 个反应的正则速率常数随温度的变化，并同时列出了实验值(反应(I))和利用 POLYRATE 程序得到的速率常数 $k^{CVT/MEPSAG}$ 的计算结果(反应(II))．

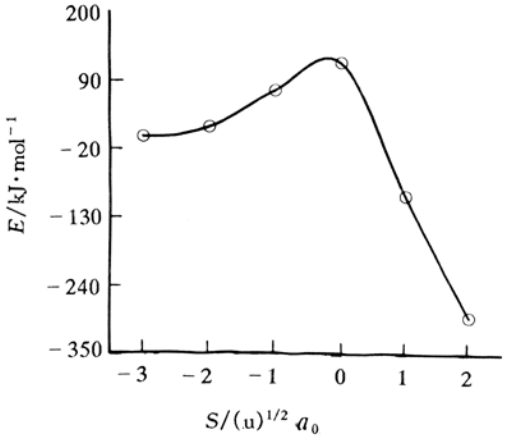


图 2　反应(II)的 IRC 曲线

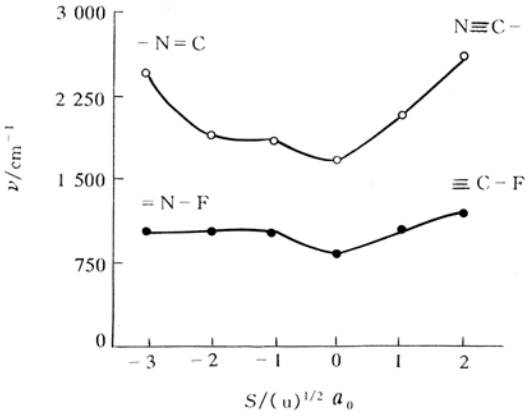


图 3　反应(II)振动频率随反应坐标 S 的变化曲线

表 2　反应(I)和(II)正则速率常数的计算值与实验值[a)]

反应(I)				反应(II)			
温度/K	计算值		实验值[9]	温度/K	计算值		$k^{CVT/MEPSAG}/s^{-1}$
	a	b			a	b	
600	6.22×10^{-4}	2.13×10^{-4}	2.25×10^{-4}	300	1.49×10^{-6}	5.95×10^{-7}	1.34×10^{-6}
900	359.75	197.20	121.2	400	0.118 0	0.062 8	0.072 0
1 200	2.80×10^{5}	1.90×10^{5}	8.88×10^{4}	600	9.30×10^{3}	6.56×10^{3}	5.24×10^{3}
1 500	1.50×10^{7}	1.16×10^{7}	4.653×10^{6}	800	2.59×10^{6}	2.08×10^{6}	1.69×10^{6}
1 800	2.16×10^{8}	1.29×10^{8}	6.50×10^{7}	1 000	7.52×10^{7}	6.50×10^{7}	4.07×10^{7}
2 000	8.16×10^{8}	6.98×10^{8}	2.44×10^{8}	1 200	7.05×10^{8}	6.37×10^{8}	3.52×10^{8}

a) 表中 a 为考虑隧道效应，b 为不考虑隧道效应

从表中可以看出，利用微正则方法计算反应速率，无论加或不加隧道校正，对于反应(I)都和实验值比较接近(在实验误差范围之内)．对于反应(II)，都和在 IRC 势能剖面上，用 POLYRATE 程序计算的 $k^{CVT/MEPSAG}$ 值比较接近，这说明对于单分子反应，通过计算累积反应几率来计算正则反应速率是准确的．从表中还可以看出，在相同温度下，隧道效应对氢迁移反应的影响比对氟迁移反应的影响大．例如对于反应(I)，600 K 时考虑隧道效应比不考虑隧道效应反应速率大 2 倍，而对于反应(II)在同一温度下仅大 0.4 倍．还可看出，在低温下隧道效应对反应速率的影响比较显著，随温度的升高，影响逐渐减小．例如对于反应(I)，当温度由 600 K 上升到 2 000K 时，考虑隧道效应比不考虑隧道效应反应速率由大 2 倍下降为仅大 0.2 倍．对于反应(II)也有同样的规律．因此，在低温计算反应速率时，应考虑隧道效应的影响，对于氢迁移反应尤其如此．

3　结论

本文提供了一种在考虑隧道效应校正基础上，对于单分子反应利用微正则速率常数计算正则速率常数的新方法．该方法与实验值和正则变分过渡态理论考虑半经典基态振动绝热

隧道校准($k^{CVT/MEPSAG}(T)$)的计算值均符合较好. 用以讨论隧道效应对反应速率常数的影响也取得了与物理实际一致的结论. 该方法在计算反应速率时,只需考虑反应物、过渡态和产物三处的信息,而不像其他较精确计算方法那样,需要IRC信息,甚至需要全位能面的信息. 这样,就使得在保持结果比较准确的同时而大大减少了计算工作量. 为计算较多原子体系的速率常数提供了既比较准确而又可行的方法.

参 考 文 献

1 Miller W H. Beyond transition-state theory: a rigorous quantum theory of chemical reaction rate. Acc Chem Res, 1993, 26: 174～181

2 Manthe U, Miller W H. The cumulative reaction probability as eigenvalue problem. J Chem Phys, 1993, 99(5): 3411～3419

3 Baldrige K K, Cordon M S, Steckler R *et al*. Ab initio reaction paths: an direct dynamics Calculations. J Phys Chem, 1989, 93(11): 5107～5119

4 Seideman T, Miller W H. Transition state theory, siegert eigenstates, and quantum mechanical reaction rates. J Chem Phys, 1991, 95(3): 1768～1780

5 Forst W. Theory of Unimolecular Reactions. New York: Academic Press, 1973. 55

6 Miller W H. Tunneling correction to unimolecular rate constants. with application to formaldehyde. J Amer Chem Soc, 1979, 101(7): 6810～6814

7 赵学庄,罗渝然. 化学反应动力学原理下册. 北京:高等教育出版社,1990. 651

8 Goddend G D, Schaefer H F. The photodissociation of formaldehyde: potential energy surface features. J Chem Phys, 1979, 70(11): 5117～5134

9 Lee T J, Pendell A P. The structure and energetics of the HNC → HNC transition state. Chem Phys Lett, 1991, 177(6): 491～497