

CH($^4\Sigma^-$) + H₂O → CH₂(3B_1) + OH 的直接动态学研究

马思渝* 刘若庄

(北京师范大学化学系 北京 100875)

摘要 用从头算方法计算了反应 CH($^4\Sigma^-$) + H₂O → CH₂(3B_1) + OH 的反应途径. 在此基础上, 计算沿反应途径的动态学性质和正则变分过渡态理论的速率常数, 并进行隧道效应校正. 结果表明, 电子相关能对反应活化位垒影响较大; 反应存在返回效应和隧道效应, 用正则变分过渡态方法和小曲率近似的隧道校正有效的.

关键词 亚稳态次甲基, 从头算, 变分过渡态, 直接动态学

1990 年前后, Nelis 等人直接从激光磁共振(LMR)鉴别出亚稳态的次甲基 CH($^4\Sigma^-$)^[1], 由于它能够在大多数碳氢化合物的燃烧中形成, 其参与的反应在燃烧化学(flamechemistry)中具有重要意义. 1992 年 Bayes 等人通过多光子解离方法得到 CH($^4\Sigma^-$)^[2], 次年又测定了与 H₂O 分子的反应速率常数^[3], 这就有可能使理论研究与之比较, 并在此基础上进一步从微观层次上探讨反应过程的动态学性质, 为反应控制提供更多的信息.

1 计算方法

化学反应动态学的理论研究需要精确的反应势能面作为基础, 但对于多原子分子体系, 由于数学的原因, 给研究带来巨大的困难. 80 年代发展起来的反应途径 Hamiltonian 理论^[4], 使得有可能以反应途径为基础, 进行动态学计算, 即直接动态学计算^[5]. 加之稍后发展起来的变分过渡态理论^[6]以及新的隧道效应校正方法^[7], 使得理论研究逐步完善起来. 具体计算步骤如下:

用从头算 UHF/6-31G 方法以及能量梯度方法^[8]优化反应途径各驻点的几何构型, 用 MP2/6-31G 方法进行相关能校正, 用 Fukui 的理论^[9]求出反应途径. 在此基础上, 用反应途径 Hamiltonian 理论和正则变分过渡态理论计算沿反应途径动态学性质和速率常数. 计算使用 GAUSSIAN 80^[10], GAMESS^[11]和 POLYRATE^[12]程序, 在 VAX-4000 工作站完成.

2 结果和讨论

2.1 反应途径各驻点的平衡几何构型和性质

反应体系(CH_a + H_bOH_c → CH_aH_b + OH_c)沿反应途径保持平面的 C_s 对称性, 其原子标号

见图 1. 反应物(R), 过渡态(TS)和产物(P)的几何构型参数及部分物理性质见表 1.

表 1 反应途径各驻点构型参数及物理性质(UHF/6-31G)

性质		R	TS	P
键长 (nm)	C—H _a	0.1072	0.1070	0.1070
	C—H _b	—	0.1353	0.1070
	O—H _b	0.0949	0.1129	—
	O—H _c	0.0949	0.0960	0.0967
键角 (°)	∠H _a CH _b	—	138.2	132.3
	∠H _b OH _c	111.5	107.4	—
	∠CH _b O	—	156.7	—
振动频率 (cm ⁻¹)	CH	3379.0	4069.3	CH ₂ 3501.7
	H ₂ O	4179.2	3438.9	3286.1
		3986.2	1776.7	1198.0
		1771.9	1360.7	OH 3797.0
			786.4	
			447.0	
			208.9	
			111.1	
			3185.0i	
能量 (a. u.)	UHF/6-31G	-38.271342	-114.226028	-38.911680
		-75.985359		-75.363177
	MP2/6-31G	-38.303036	-114.396049	-38.965777
		-76.112040		-75.452014

从表中能量数据可计算出反应的活化势垒为80.529 kJ·mol⁻¹(UHF/6-31G)和49.957 kJ·mol⁻¹(MP2/6-31G), 可见电子相关能的校正对活化势垒有明显的影 响. 从过渡态构型参数看, 反应过程中新生成的键 C—H_b 和断裂的键 O—H_b 都比正常单键长, 分别为 0.1353 和 0.1129 nm. 它的虚振动模式见图 2, 可以看出, 它处于正确的反应途径上. 与反应途径垂直的束缚振动模式 5, 7 和 8 (频率由高到低编号如表 1) 为 a'' 对称性, 其它的模式与虚振动的对称性一致(a').

2.2 反应途径(MEP)及沿反应途径动力学性质

沿反应坐标 s 的势能曲线 $V_{\text{MEP}}(s)$ 和振动绝热基态势能曲线 $V_a^G(s)$ 见图 3. 以反应物总能量为能量零点, $V_a^G(s)$ 定义为

$$V_a^G(s) = V_{\text{MEP}}(s) + \epsilon_{\text{int}}^G(s), \quad (1)$$

其中 $\epsilon_{\text{int}}^G(s)$ 为 s 点处广义过渡态(GTS)的总零点振动能. $V_a^G(s)$ 在后面将用于穿透系数的计算.

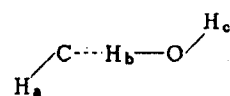


图 1 反应体系
原子标号

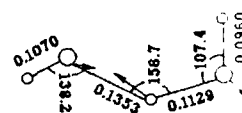


图 2 过渡态虚
振动模式
(图中构型参数
为 nm 和度)

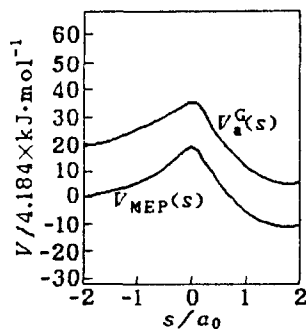


图3 沿反应坐标的势能变化

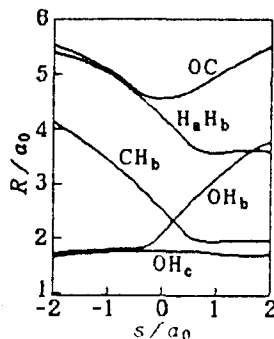


图4 沿反应坐标体系构型变化

图4为反应体系沿反应坐标的构型变化. OH_c 基本保持不变; OH_b 从反应物(H_2O)的平衡核间距上升到无限远离, CH_b 则从无限远离降低到产物(CH_2)的平衡核间距; C与O的距离经历了一个极小点; H_a 与 H_b 的距离也从无限远离降低到 CH_2 的平衡核间距. 这些变化均伴随着反应过程中新键的生成和旧键的断裂而发生, 与预期的变化是一致的.

图5为垂直于反应途径的束缚振动模式的频率沿反应坐标的变化, 其中模式1, 2, 3, 4, 6的对称性与反应坐标一致(a'), 其余的5, 7和8为 a'' 对称性. 对照表1中反应物和产物的振动频率数据可知, 模式1在反应物一面对应 H_2O 的非对称伸缩振动(4179.2 cm^{-1}), 产物一面对应 OH 的伸缩振动(3797.0 cm^{-1}), 频率变化不大; 模式2在反应物一面对应 CH 的伸缩振动(3379.0 cm^{-1}), 产物一面对应 CH_2 的非对称伸缩振动(3501.7 cm^{-1}), 频率变化也不大; 模式3在反应物一面对应 H_2O 的对称伸缩振动(3986.2 cm^{-1}), 产物一面对应 CH_2 的对称伸缩振动(3286.1 cm^{-1}), 频率变化在鞍点附近出现了一个较深的波谷, 说明反应过程中该振动模式的振动能发生了较大变化, 整个过程正是对应着 OH_b 键的断裂和 CH_b 键的生成; 模式4在反应物一面对应 H_2O 的弯曲振动(1771.9 cm^{-1}), 产物一面对应 CH_2 的弯曲振动(1198.0 cm^{-1}); 其它四个模式为反应开始后新生成的模式, 其中三个模式(5, 7, 8)因对称性与反应坐标不同, 它们之间无相互作用, 模式6也是一个较弱的振动, 频率变化也不大.

沿反应坐标的反应途径总曲率 $\kappa(s)$ 及四个主要的束缚振动模式(1~4), 与反应途径的耦合常数 $B_{m,F}$ 的变化见图6. 总曲率 $\kappa(s)$ 定义为^[6]

$$\kappa(s) = \left\{ \sum_{m=1}^{F-1} [B_{m,F}(s)]^2 \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

其中 m 为垂直于反应途径的束缚振动模式, $F = 3N - 6$, 为体系的振动自由度, 这里把前 $F - 1$ 个振动模式定义为束缚振动模式, 第 F 个振动模式为反应坐标(即反应途径). $B_{m,F} = \partial L_m / \partial s \cdot L_F$, L_m 为束缚振动模式的归一化向量, L_F 为反应途径的本征向量.

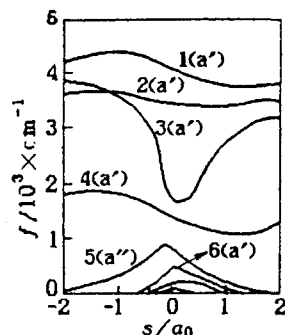


图5 束缚振动模式沿反应坐标的谐振频率变化

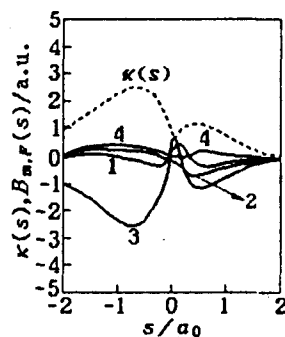
图6 总曲率及 $B_{m,F}$ 沿反应坐标变化

图 6 中虚线为 $\kappa(s)$, 其它模式 1~4 分别与反应途径的耦合常数 $B_{m,F}(m=1,2,3,4)$. 由图可知, 反应过程中总曲率在鞍点($s=0$)前后各有一个峰, 而它们的主要贡献[联系式(2)]均来自模式 3. 结合图 5 中该模式的频率变化, 说明它与反应途径之间存在较强的相互作用(传能过程), 而这一过程在鞍点前后对应的也正是 OH_b 键的断裂和 CH_b 键的生成.

图 7 为反应坐标运动的有效质量 $\mu_{\text{eff}}^{\text{SC}}(s)$ 沿反应途径的变化. 在鞍点($s=0$)前后也各有一个峰, 可明显看出, 与图 6 中反应途径总曲率 $\kappa(s)$ 对应着相反的变化趋势: 鞍点前, $\kappa(s)$ 的较高波峰对应着 $\mu_{\text{eff}}^{\text{SC}}(s)$ 较深的波谷, 而鞍点后较低的 $\kappa(s)$ 波峰对应着 $\mu_{\text{eff}}^{\text{SC}}(s)$ 的较浅波谷. 总之, 当反应途径曲率大时, 体系有效质量就变小, 以防止反应坐标运动的奇点的产生, 数学关系见后文中的式(9).

2.3 反应速率常数计算

广义过渡态(GTS)在 s 点温度为 T 的速率常数为^[6]

$$k^{\text{GT}}(T, s) = (\sigma/\beta h) \cdot [Q^{\text{GT}}(T, s)/\Phi^{\text{R}}(T)] \cdot \exp[-\beta V_{\text{MEP}}(s)], \quad (3)$$

其中 σ 为反应通道多重性的对称因子, $\beta = (k_{\text{B}}T)^{-1}$, k_{B} 为 Boltzmann 常数, h 为 Planck 常数, $Q^{\text{GT}}(T, s)$ 为 s 点 GTS 的配分函数, $V_{\text{MEP}}(s)$ 为 Born-Oppenheimer 近似下沿 MEP s 点处的势能, $\Phi^{\text{R}}(T)$ 是单位体积反应物配分函数. 当 $s=0$ 时, 该式给出经典过渡态理论的结果. 非经典的计算用变分过渡态理论(VTST)确定广义过渡态的位置. 有几种方法^[6], 例如, 以温度为变量, 称为正则变分过渡态理论(CVT), 以体系总能量(E)为变量, 则称为微正则变分过渡态理论(μVT)等. 这里只考虑正则变分过渡态理论的速率常数, 是通过变分对 $k^{\text{GT}}(T, s)$ 求极小, 以确定正则变分过渡态的位置 [$s_*^{\text{CVT}}(T)$]:

$$k^{\text{CVT}}(T) = \min_s k^{\text{GT}}(T, s) = k^{\text{GT}}[T, s_*^{\text{CVT}}(T)]. \quad (4)$$

隧道效应校正是将速率常数乘以一个穿透系数. 对经典 k 值, 用 Wigner 校正^[6], 其穿透系数

$$\Gamma^{\text{W}} = 1 + 1/24 | \hbar \omega^\ddagger \beta |^2 \quad (5)$$

ω^\ddagger 是鞍点的虚振动频率(Wigner 校正高温下较准确). 对 CVT 的 k 值, 用一个基于 $V_{\text{a}}^{\text{G}}(s)$ 的半经典的穿透系数

$$\Gamma^{\text{CVT/SAG}} = \beta \exp\{\beta V_{\text{a}}^{\text{G}}[s_*^{\text{CVT}}(T)]\} \cdot \int_0^\infty P^{\text{SAG}}(E) \exp(-\beta E) dE, \quad (6)$$

E 为体系总能量, $P^{\text{SAG}}(E)$ 为半经典近似的一维穿透 $V_{\text{a}}^{\text{G}}(s)$ 的几率, 当 $E < V_{\text{a}}^{\text{AG}}[V_{\text{a}}^{\text{G}}(s) \text{极大值}]$, 有

$$P^{\text{SAG}}(E) = \{1 + \exp[2\theta(E)]\}^{-1}, \quad (7)$$

$$\text{其中 } \theta(E) = \hbar^{-1} \int_{s_-}^{s_+} |2\mu[V_{\text{a}}^{\text{G}}(s) - E]|^{1/2} ds, \quad (8)$$

积分上下限 s_+ 和 s_- 为反应坐标沿隧道通过经典禁阻区域运动的拐点, μ 为约化质量, 当隧道取 MEP 时, 穿透系数用 $\Gamma^{\text{CVT/MEPSAG}}$ 表示. 当使用反应坐标小曲率(SC)近似时, 取 Marcus 隧道, 把反应坐标运动处理为有效质量运动, 并且为了防止当曲率很大时, 反应坐标产生奇点, 有效质量取下式中较小的量:

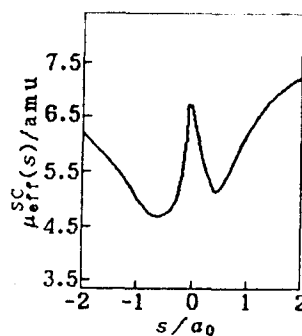


图 7 体系有效质量沿反应坐标的变化

$$\mu_{\text{eff}}^{\text{SC}}(s) = \mu \prod_{m=1}^{F-1} \min \left\{ \exp \{ -2a_m(s) - [a_m(s)]^2 + [dt_m(s)/ds]^2 \} \right\} \quad (9)$$

其中 $a_m(s) = |B_{m,F}(s)t_m(s)|$, $t_m(s) = \pm [\hbar/\mu\omega_m(s)]^{1/2}$, 后者符号选取与 $B_{m,F}$ 相反, 这时穿透系数用 $\Gamma^{\text{CVT/SCSAG}}$ 表示. 对于小到中等曲率, 校正较精确.

表 2 给出经典过渡态理论和正则变分过渡态理论的速率常数, 并分别用 Wigner 系数和半经典穿透系数进行了隧道效应校正. 因为亚稳态次甲基的实验是在室温下进行的^[4], 这里主要计算了实验温度误差范围($294 \pm 2\text{K}$)内的 k 值, 表 3 给出了反应瓶颈区的性质, 即在不同温度下变分过渡态的位置(s_*^{CVT}).

表 2 反应速率常数 [$k/10^{-13} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

T/K	\neq	\neq/W	CVT	CVT/MEPSAG	CVT/SCSAG (Γ^{SCSAG})	expt. ^{a)}
292.0	0.772	8.70	0.734	1.30	1.46(1.99)	< 2.00
294.0	0.800	8.90	0.761	1.34	1.50(1.97)	
296.0	0.829	9.11	0.798	1.38	1.54(1.95)	
298.0	0.859	9.32	0.818	1.42	1.58(1.93)	
350.0	1.890	15.4	1.830	2.70	2.92(1.60)	

a) 见文献[4]; * \neq 为经典 k 值, \neq/W 为 Wigner 校正 k 值, CVT 为正则变分过渡态理论 k 值, CVT/MEPSAG 和 CVT/SCSAG 为相应的隧道效应校正.

表 3 不同温度下正则变分过渡态的位置

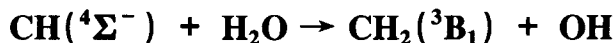
T/K	292	294	296	298	350
s_*^{CVT}/a_0	-0.0206	-0.0205	-0.0204	-0.0203	-0.0174

根据这些数据, 可以进行如下分析: (1) 在计算的温度范围内, 变分过渡态的位置均偏离鞍点, 说明反应确实存在着返回效应, 即经典理论高估了速率常数值; 与此同时, Wigner 校正值偏高, 均大大超出实验值, 也证实了 Wigner 校正较低温度下的偏差较大. (2) k^{CVT} 值均小于经典 k 值, 这正是变分处理的结果, 说明变分过渡态方法对该反应体系效果较明显. (3) 对 CVT k 值的隧道效应校正效果明显, $k^{\text{CVT/MEPSAG}}$ 和 $k^{\text{CVT/SCSAG}}$ 均比 k^{CVT} 值增长, 并与实验报道的上限值接近. 其中考虑曲率效应的小曲率校正(SCSAG)更有效一些. (4) 从对 k^{CVT} 值的隧道效应校正还可以看出, 较低温度下考虑该效应更重要. 以 $k^{\text{CVT/SCSAG}}$ 值为例, 292K 时穿透系数 Γ^{SCSAG} 为 1.99, 到 350K 时就变成 1.60 了.

参考文献

- 1 (a) T. Nelis, J. M. Brown, K. M. Evenson, *J. Chem. Phys.*, **1988**, *88*, 2087.
(b) T. Nelis, J. M. Brown, K. M. Evenson, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, 4067.
- 2 Z. Hou, K. D. Bayes, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 5685.
- 3 Z. Hou, K. D. Bayes, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 1896.
- 4 W. H. Miller, N. C. Handy, J. E. Adams, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 99.
- 5 K. K. Baldridge, M. S. Gordon, R. Steckler, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 5107.
- 6 D. G. Truhlar, A. D. Isaacson, B. C. Garrett, "Generalized Transition State Theory" in "Theory of Chemical Reaction Dynamics", Vol. 4, ed. by M. Baer, CRC Press, Boca Raton, FL, **1985**, p. 65.
- 7 D. G. Truhlar, A. D. Isaacson, R. T. Skodje, B. C. Garrett, *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 2252.
- 8 H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.*, **1982**, *3*, 214.
- 9 K. Ishida, K. Morokuma, A. Komornicki, *J. Chem. Phys.*, **1977**, *66*, 2153.
- 10 J. S. Binkley, R. A. Whiteside, R. Krishnan, R. Seeger, D. J. Defrees, H. B. Schlegel, S. Topiol, L. R. Kahn, J. A. Pople, *National Resources for Computation in Chemistry, Bulletin III (2)*, **1980**.
- 11 M. Dupuis, D. Spangler, J. J. Wendoloski, *National Resources for Computation in Chemistry, Lawrence Berkeley Laboratory, CA*, **1984**.
- 12 A. D. Isaacson, D. G. Truhlar, S. N. Rai, R. Steckler, G. C. Hancock, B. C. Garrett, M. J. Redmon, *Comput. Phys. Commun.*, **1987**, *47*, 91.

Studies on the Direct Dynamics of the Reaction



MA Si-Yu* LIU Ruo-Zhuang

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing, 100875)

Abstract The reaction path of the reaction $\text{CH}({}^4\Sigma^-) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2({}^3\text{B}_1) + \text{OH}$ is traced with Fukui's theory of intrinsic reaction coordinate by using *ab initio* MO method with gradient technique. On this basis, the dynamical properties along the reaction path and CVT (canonical variational theory) rate constants with correction of tunneling effect are investigated by reaction path Hamiltonian theory and variational transition state theory. The results show that the effects of electron correlation energy to the activation barrier are notable, the recrossing and tunneling effects exist and the corrections by means of CVT method and small curvature approximation method respectively are efficient.