

氟代乙炔氢迁移反应微正则系综速率常数的计算

李宗和 王 艳* 张绍文 冯文林 刘若庄

(北京师范大学化学系 北京 100875)

摘要 以氟代乙炔的氢迁移反应为例, 计算了隧道效应、曲率因子和转动选态对微正则系综单分子反应速率常数的影响. 结果表明, 在低能区域, 隧道效应和曲率因子对反应速率有较大影响, 均使反应速率增加, 而在高能区域作用不明显. 与此同时还研究了不同对称态下的反应速率常数, 结果表明, 本例中的两对称态(A'态和A''态)的反应速率常数在能量较低时差异较大, 随能量升高, 两者趋于相等.

关键词 氟代乙炔, 微正则系综, 速率常数, 氢迁移反应

1 方法

微正则系综下速率常数的表达式一般为:

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

式中 $N(E)$ 和 $\rho(E)$ 分别是总能为 E 时过渡态的状态数和反应物的态密度. 对于单分子反应, 通常可用经典的方法较精确地求得 $\rho(E)$; 而对 $N(E)$ 可借助量子力学的方法计算. 相应的表达式为^[1]:

$$\rho(E) = \frac{\sum_{K=-J}^J (E - W_{J,K})^{F-1}}{(F-1)! \prod_{i=1}^F (\hbar\omega_i)} \quad (2)$$

$$N(E) = \sum_{K=-J}^J \sum_n P[E_s(n, E, J)] \quad (3)$$

式中 n 和 J 分别表示振动集合量子数(n_1, n_2, \dots, n_{F-1})和转动量子数, F 为振动自由度, $W_{J,K}$ 和 ω_i 为反应物的转动能和振动频率, $P[E_s(n, E, J)]$ 表示体系在过渡态处沿反应坐标动能为 E_s 时的隧道几率.

Miller 等在 1980 年提出了沿反应坐标的反应过程 Hamiltonian 表达式^[2], 据此我们推出在忽略振动间耦合(保留振动与沿 IRC 运动的耦合)及振动和转动间耦合的过渡态处沿 IRC 的动能 $E_s(n, E, J)$ 为:

$$E_s(n, E, J) = (H - V_0 - V_{\text{振}}^{\neq} - W_{J,K}^{\neq}) / A \quad (4)$$

其中 H 表示 IRC 上过渡态处振动绝热的 Hamiltonian, $V_{\text{振}}^{\neq}$ 和 $W_{J,K}^{\neq}$ 分别表示过渡态的振动能和转动能, V_0 为正反应的位垒. A 为曲率因子, 是 $F-1$ 个振动与沿 IRC 的运动间耦合作

用大小的标志, 当耦合作用为零时, $A=1$. 将式 (2)、(3) 和 (4) 代入式 (1), 可得含隧道效应, 曲率校准和转动选态的微正则系综速率常数:

$$k_{QM}(E) = \frac{(F-1)! \prod_{i=1}^F (\hbar\omega_i)}{h \sum_{K=-J}^J (E - W_{J,K})^{F-1}} \sum_{K=-J}^J \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_{F-1}} P[(E - V_0 - V_{\text{振}}^* - W_{J,K}^*)/A] \quad (5)$$

本文以氟代乙炔的氢迁移反应为例, 利用式 (5) 计算了单分子微正则反应速率常数, 讨论了隧道效应、曲率因子及转动选态对其的影响. 并以上述各式为基础, 进一步研究了不同对称态的微正则系综速率常数. 采用 Eckart 位垒^[3] 计算隧道几率, 采用 Miller 给出的级数表达式计算曲率因子 A . 所用到的数据, 均根据 3-21G 对 $\text{HC}\equiv\text{CF} \rightarrow \text{C}=\text{CH}(\text{F})$ 的 IRC 计算得到 (见表 1).

表 1 $\text{HC}\equiv\text{CF} \rightarrow \text{C}=\text{CH}(\text{F})$ 速率常数计算参数表

反 应 物		过 渡 态		产 物
E (a.u.)		E (a.u.)		E (a.u.)
-174.6929		-174.5854		-174.6204
ω		ω	$B_{K,F}$	
527.1		1150.1 i		
527.1		426.1	0.0	
887.6		584.5	-0.9530	
887.6		1100.0	0.9125	
1159.6		2160.7	-0.3175	
2538.0		2283.0	-1.1525	
3695.1				
转动常数 ($\times 10^3 \text{Hz}$)	A	0.0	10.0	
	B	9.74	10.2	
	C	9.71	372.9	

2 结果与讨论

2.1 隧道效应对微正则速率常数的影响

我们利用式 (5) 计算了隧道效应对速率常数的影响, 为了使问题简化, 令 $J=0$, $A=1$, 即不考虑转动和曲率作用. 计算结果如图 1 中实线所示. 作为比较, 利用经典的方法计算了速率常数, 用经典的阶梯函数计算过渡态的态密度^[1], 代替式 (3) 和 (5) 中的隧道几率, 即

$$N(E) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_{F-1}} h \left[E - V_0 - \sum_{i=1}^{F-1} \hbar\omega_i^* \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (6)$$

这里 $h(x)$ 为阶梯函数

$$h(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases}$$

计算结果如图 1 中虚线所示. 从图 1 中可以看出, 用经典方法计算得到的速率常数在能量

$E < V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{F-1} \hbar\omega_i^*$ 时为零, 而当 $E > V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{F-1} \hbar\omega_i^*$

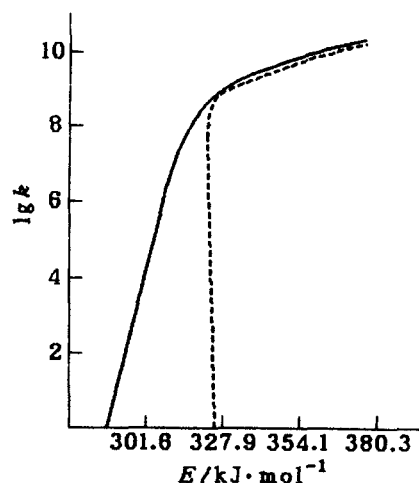


图 1 隧道效应对微正则速率常数的影响

时, $k(E)$ 迅速增大, 这是由于经典方法没有考虑隧道效应所致; 用式 (5) 计算的速率常数当

$E < V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{F-1} \hbar \omega_i^*$ 时 $k(E) \neq 0$, 只是随能量的降低而逐渐下降; 在 $E > V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{F-1} \hbar \omega_i^*$ 区域, 用量子力学方法和用经典方法所得结果基本相同. 由此可见, 当 $E < V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{F-1} \hbar \omega_i^*$ 时, 不考虑隧道效应会引起较大误差.

2.2 曲率对微正则速率常数的影响

当化学反应沿 IRC 进行时, 由于各振动模式之间具有耦合作用, 会对反应速率产生影响. 曲率因子 A 反映了垂直于 IRC 的振动与沿 IRC 的运动之间的耦合作用^[2]. 图 2 给出了考虑曲率 ($A \neq 1$) 和不考虑曲率 ($A = 1$) 的反应速率常数随能量变化的情况. 从图 2 可以看出, 在能量较高的区域 ($E > V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{F-1} \hbar \omega_i^*$) 曲率对速率的影响不明显, 而在低能区域 ($E < V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{F-1} \hbar \omega_i^*$), 考虑曲率影响的速率常数比不考虑曲率时大, 且能量越低, 曲率对速率的影响越显著. 故对于该反应在低能区域如不考虑曲率作用将引起较大的误差.

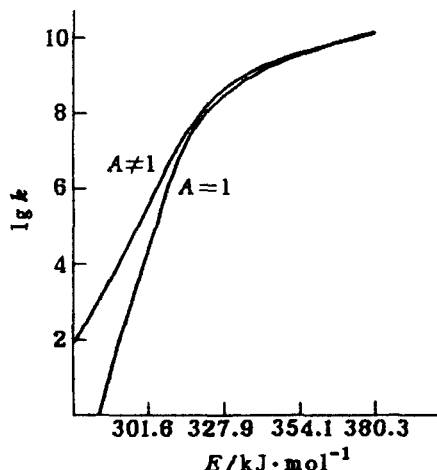


图 2 曲率对微正则速率常数的影响

2.3 转动选态对反应速率的影响

利用在反应过程中角动量应保持守恒, 即 J 不变的性质可以讨论转动选态反应. 由式 (5) 可以计算反应转动量子数一定时的速率常数. 图 3 给出了转动量子数分别为 0, 10 和 20 时速率常数随能量的变化曲线. 从图 3 可以看出, 随转动量子数的增大, 速率常数减小; 随能量的增加, 各转动态的速率常数逐渐接近. 我们计算了在 $E = 314.76 \text{ kJ/mol}$ 时分别考虑 $J = 0$ 和 $J = 20$ 的速率常数, 结果表明, 前者比后者大 10 倍; 而在 E 为 380.33 kJ/mol 时只大 1 倍.

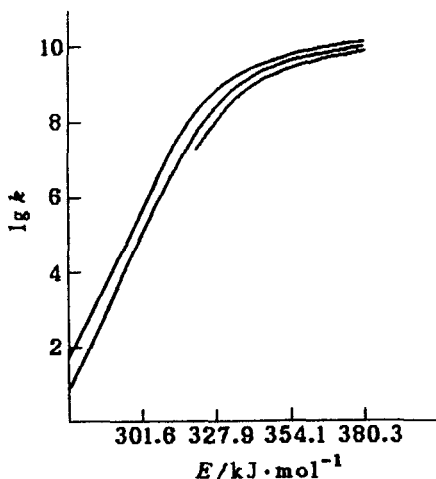


图 3 转动选态对反应速度的影响, 图中曲线从上至下分别表示 $J = 0, 10, 20$

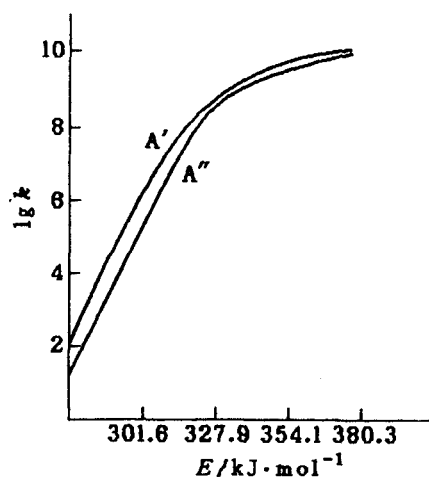


图 4 A' 态和 A'' 态的微正则系综速率常数随能量的变化

2.4 A'和A''态的微正则速率常数

标题反应在反应过程中保持了 C_s 对称性,沿反应途径体系Hamilton的对称性由振动态和转动态的乘积所决定.我们选定转动量子数 $J=0$,转动属于全对称 A' 表示.则体系Hamilton的对称态只由振动态决定.本算例在反应过程中有6个简正振动模式,其中的5个(分别标记为2,3,4,5,6,且第6个振动模式退化为沿IRC的运动)均属于 C_s 群的 A' 表示.只有一个振动模式,即面外振动(标记为1)属于 A'' 表示.根据非简并模振动态对称规则^[4],对于2,3,4,5号模;无论振动量子数 n 取何值,均属于全对称(A').而对于1号模,当 $n=0,2,4,\dots$ 偶数时,为全对称态 A' ,当 $n=1,3,5,\dots$ 奇数时为反对称态 A'' .因此,这些模构成的振动态可为 A' 态和 A'' 态,根据对称匹配过渡态理论^[5,6],本反应的速率常数可表示为:

$$k(E) = \frac{1}{2} [k_{A'}(E) + k_{A''}(E)]$$

其中

$$k_{A'}(E) = N_{A'}(E) / h\rho_{A'}(E) \quad (7)$$

$$k_{A''}(E) = N_{A''}(E) / h\rho_{A''}(E) \quad (8)$$

式中 $N_{A'}(E)$ 和 $N_{A''}(E)$ 分别为 A' 和 A'' 态的过渡态状态数, $\rho_{A'}(E)$ 和 $\rho_{A''}(E)$ 分别是 A' 态与 A'' 态的反应物态密度. $N_{A'}(E)$ 和 $N_{A''}(E)$ 分别为^[6]:

$$N_{A'}(E) = \sum_{n_1=0,2,\dots} \sum_{n_2=0,1,2,\dots} \cdots \sum_{n_{F-1}=0,1,2,\dots} P \left\{ \left[E - V_0 - \sum_{i=1}^{F-1} \hbar\omega_i^* \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right] / A \right\} \quad (9)$$

$$N_{A''}(E) = \sum_{n_1=1,3,\dots} \sum_{n_2=0,1,2,\dots} \cdots \sum_{n_{F-1}=0,1,2,\dots} P \left\{ \left[E - V_0 - \sum_{i=1}^{F-1} \hbar\omega_i^* \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right] / A \right\} \quad (10)$$

由于 A' 态的反应物态数和 A'' 态的反应物态数比不考虑对称性时各少了近一半^[6],故有:

$$\rho_{A'}(E) \approx \rho_{A''}(E) \approx \frac{1}{2} \rho(E)$$

因此通过式(2),(9)和(10)可以计算出 A' 态和 A'' 态的速率常数 $k_{A'}(E)$ 和 $k_{A''}(E)$.图4给出了相应的计算结果,从图4可以看出, A' 态的速率常数大于 A'' 态的速率常数,在低能区域差别较明显,随能量升高,两者趋于相等,该结果与Miller关于甲醛分解反应相应的两个态的速率常数的变化规律一致^[6].

参考文献

- 1 Miller, W.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 6810.
- 2 Miller, W.H.; Handy, N.C.; Adams, J.E., *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 99.
- 3 Forst, W., "Theory of Unimolecular Reactions", Academic Press, New York, **1973**, p. 179.
- 4 Wilson, Jr., E.B.; Decius, J.C.; Cross, R.C., 胡皆汉译, "分子振动: 红外和拉曼振动光谱理论", 科学出版社, 北京, **1985**, p. 164.
- 5 Miller, W.H., *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 3811.
- 6 Miller, W.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 216.

Calculation of the Microcanonical Rate Constants for the Hydrogen-transfer Reaction of Fluoro Substituted Acetylene

Li, Zong-He Wang, Yan* Zhang, Shao-Wen
Feng, Wen-Lin Liu, Ruo-Zhuang

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

Abstract The hydrogen-transfer reaction of $\text{HC} \equiv \text{CF} \rightarrow \text{C} \equiv \text{H(F)}$ was taken as an example to calculate the microcanonical unimolecular rate constants with consideration of the tunneling correction and the curvature correction and the selection of the rotation states. The results indicate that the tunneling and the curvature increase much obviously the reaction rate constants in the lower energy regions than in the heigher regions. The rate constants in A' and A'' symmetry, $k_{A'}(E)$ and $k_{A''}(E)$ respectively, have also been studied. The calculations show that $k_{A'}(E)$ is larger than $k_{A''}(E)$, and that the two constants tend to consistent with the increase in energy.