

H 原子和 SiH₂Cl₂ 抽提反应的理论研究

张庆竹* 张 苗 王春省 王少坤 顾月姝

(山东大学化学学院 济南 250100)

摘要 对 H + SiH₂Cl₂ 反应进行了详细的理论研究, 理论证明了抽提氢的通道是唯一可行的反应通道. 并在从头算给出的电子结构信息基础上, 用变分过渡态理论(CVT)加小曲率隧道效应校正(SCT)等方法对该反应进行了直接的动力学研究, 得到该反应的理论速率常数, 并详细讨论了各动力学参数沿反应坐标的变化. 在较宽的温度范围内, 反应速率常数表现出非 Arrhenius 行为, 用三参数公式拟合了速-温关系式, 为 $k(T) = (1.32 \times 10^{-22}) T^{3.67} \exp(-26/T)$. 理论计算的速率常数与实验数值符合得很好.

关键词 二氯硅烷, 抽提反应, 变分过渡态

Theoretical Studies on Abstraction Reaction of H with SiH₂Cl₂

ZHANG Qing - Zhu* ZHANG Miao WANG Chun - Sheng

WANG Shao - Kun GU Yue - Shu

(School of Chemistry, State Key Laboratory of Crystal Material, Shandong University, Jinan, 250100)

Abstract The abstraction reaction of H with SiH₂Cl₂ has been investigated at high levels of *ab initio* molecule orbital theory. Geometries have been optimized at the UMP2(FULL) level with 6-31G(d) basis set, and G2MP2 level have been used for the final energy calculation. Theoretical analysis provides a conclusive evidence that the main process occurring in this reaction is the abstraction of H from the Si-H bond; the abstraction of Cl has higher barrier and is difficult to react. The kinetic of the title reaction has been studied by using the "direct dynamics" method of canonical variational transition - state theory (CVT) with small curvature tunneling effect (SCT), which is based on the information on geometries, frequencies and energies calculated using *ab initio* method along the minimum energy path. The changes of the important kinetic parameters along the reaction coordinate have been discussed. The rate constants of the title reaction have been calculated over the temperature range of 200 ~ 1000 K. The CVT/SCT rate constant exhibit typical non - Arrhenius behavior, a three - parameter rate - temperature formula is fitted in units of cm³ · molecule⁻¹ · s⁻¹ as follows: $k(T) = (1.32 \times 10^{-22}) T^{3.67} \exp(-26/T)$. The calculated CVT/SCT rate constants match well with the experimental values.

Keywords dichlorosilane, abstraction reaction, variational transition state

卤代硅烷近几年引起了人们极大的兴趣, 它是重要的半导体材料, 在 CVD (Chemical Vapor Deposition process) 过程中也有重要的用途^[1-4]. 由于卤代硅烷和最小自由基氢的反应能提供一套较简

* E-mail: guojz@icm.sdu.edu.cn

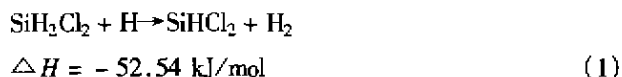
收稿日期: 2000-12-26, 修回日期: 2001-03-21, 定稿日期: 2001-05-01, 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题

(Received December 26, 2000. Revised March 21, 2001. Accepted May 1, 2001)

单的反应模式,因此在含硅物质的化学反应中占有重要的地位.令人遗憾的是关于此类反应可用的动力学数据较少.在 1989 年,Arthur^[5]测得 290 ~ 493 K 温度范围内 $\text{SiH}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n = 3, 2, 1$) 和 H 反应的 Arrhenius 方程,分别为 $k(T) = (3.1 \pm 0.2) \times 10^{-11} \cdot \exp(-1418 \pm 23)/T$, $k(T) = (2.1 \pm 0.1) \times 10^{-11} \cdot \exp(-1459 \pm 19)/T$, $k(T) = (0.27 \pm 0.02) \times 10^{-11} \cdot \exp(-1111 \pm 24)/T$ (速率常数单位用 $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); 在 1990 年, Koshi^[6]和他的合作者测得 293 K 时 SiH_3F 和 SiH_2F_2 与 H 反应的速率常数,分别是 $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-13}$ 和 $(2.1 \pm 0.6) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 对该类反应的理论研究还未见报道.

本文对 SiH_2Cl_2 与 H 的反应进行了直接的动力学研究.所谓的直接动力学方法是指不需要构筑解析势能面,而是在从头算提供的势能面上某些关键点的信息基础上进行动力学研究.这种方法无疑是对多原子大体系进行动力学研究的好方法,因为众所周知只有小体系的势能面能够精确构筑,对多原子大体系势能面的建立是相当困难的.近几年由于计算机技术和量子化学的发展,势能面上一些关键点的计算可以达到相当的精度,提高了直接动力学研究结果的可靠性.

SiH_2Cl_2 和 H 的抽提反应有两个可能的通道:抽提 H 和抽提 Cl,



本文用从头算对这两个反应通道进行了详细的理论研究,并用变分过渡态理论计算了它们的速率常数,和传统过渡态理论的速率常数作了比较;在变分过渡态的基础上,我们又进一步考虑了隧道效应,所得结果与实验值符合得很好,非 Arrhenius 行为的速-温关系式也被拟合.

1 计算方法和原理

本文动力学研究所需的信息如稳定点和非稳定点的构型、能量、频率及力常数由从头算给出.反应物、过渡态和产物的构型由 UMP2(FULL)/6-31G(d,p)方法进行全优化获得.在此构型基础上,分别用 QCISD(T)/6-311G(d,p) 和 UMP2/6-311 +

G(3df,2p)方法计算了各驻点的单点算能量,再利用 G2MP2^[7]理论组合得到各驻点的 G2MP2 总能量.为了得到可靠的振动频率和零点能,在 UMP2(FULL)/6-31G(d,p)水平上进行了频率分析,然后在同水平上进行了内禀反应坐标 IRC 的计算,得到了该反应的最小能量途径 MEP.全部从头算工作采用 Gaussian 94 程序^[8]完成.

由于传统过渡态理论仅能给出真正反应速率常数的经典上限值,为获得更好的结果,本文用变分过渡态理论对标题反应进行了动力学研究.由于该反应低温时量子效应显著,所以我们在变分过渡态理论基础上使用小曲率隧道效应校正.全部动力学计算采用 Polyrate 7.8^[9]程序.

2 计算结果和讨论

2.1 反应途径各驻点的几何构型和性质

图 1 给出了在 UMP2(FULL)/6-31G(d,p)水平下反应物、过渡态及产物的构型.表 1 为在同理论水平下反应物、产物和过渡态的振动频率及零点能,由于 Gaussian 94 程序采用谐振子模型,理论计算得到的振动基频一般偏高 5%^[10],所以频率及零点能应乘以校正因子 0.95 以消除系统误差.表 2 为在 G2MP2 理论水平下计算得到的各物种的总能量及相对能.

该反应体系用 UMP2(FULL)/6-31G(d,p)理论水平优化时,自旋本征函数值 $\langle S^2 \rangle$ 一般在 0.753 ~ 0.804 范围之内,经消除自旋污染后一般都达到 0.750, 0.750 是纯二重态时的自旋本征函数值,所以对该反应体系自旋污染较小.对反应通道 1 而言,比较图 1 中反应物、产物和过渡态 TS1 的构型参数,可知键长 Si(1)—H(2) 和 H(2)—H(4) 变化较大.前者从反应物的 0.146 nm 伸长到过渡态的 0.162 nm,伸长了 11.0%;后者从过渡态的 0.106 nm 缩短到产物的 0.073 nm,缩短了 31.1%,说明通道 1 的反应过程就是 Si(1)—H(2) 的断裂和 H(2)—H(4) 键的形成过程.同理对通道 2 而言,键长 Si(1)—Cl(3) 和 Cl(3)—H(4) 变化较大,前者从反应物的 0.204 nm 伸长了 0.029 nm;后者从过渡态的 0.149 nm 缩短了 14.7%,说明通道 2 的反应过程就是 Si(1)—Cl(3) 键的断裂和 Cl(3)—H(4) 键的形成过程. TS1 和 TS2 都是早期势垒,和反应物的构型接近.

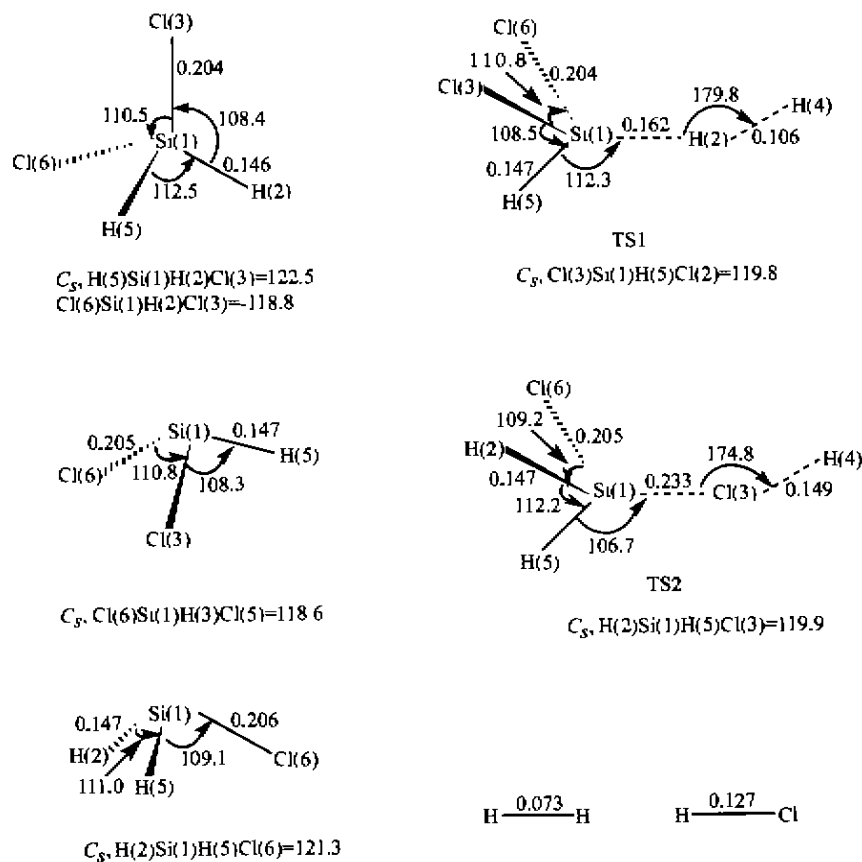


图 1 UMP2(FULL)/6-31G(d,p)水平下反应物、过渡态及产物的构型(键长;nm;键角及两面角;°)

Fig. 1 UMP2(FULL)/6-31G(d,p) optimized geometries for stationary points

(the values in parenthesis is the dihedral, in degree; distance is in nm and angle is in degree)

表 1 在 UMP2(FULL)/6-31G(d,p)水平下各稳定点的校正振动频率(cm^{-1})及零点能(kJ/mol)

Table 1 Scaled vibrational frequencies (cm^{-1}) and zero-point energies (ZPE) (kJ/mol) at the UMP2(FULL)/6-31G(d,p)							
No.	SiH_2Cl_2	TS1	TS2	$SiHCl_2$	SiH_2Cl	H_2	HCl
1	2289	2250	2263	2212	2242	4380	2971
2	2271	1119	2233	762	2210		
3	958	1036	936	664	927		
4	889	1017	797	577	742		
5	709	763	661	510	645		
6	592	662	651	176	542		
7	586	584	543				
8	520	512	467				
9	182	199	339				
10		180	247				
11		177	88				
12		-1697	-1077				
ZPE	53.81	50.84	55.23	29.29	43.72	27.57	18.70

过渡态一般要满足三个判据: (1) 是势能面上的驻点. (2) 有且仅有一个虚频. (3) IRC 计算证实过渡态连接着反应物和产物. 由于能量梯度为零, 所以过渡态为势能面上的驻点, 满足第一个判据. 从表 1 可看出过渡态 TS1 和 TS2 都分别有一个虚频, 这满足第二个判据. 我们在 UMP2(FULL)/6-31G(d,p) 水平优化得到的过渡态构型基础上, 用同理论水平以 $0.05 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 为步长分别向反应物方向及产物方向作了 IRC 计算. 在 IRC 计算中, 反应坐标 s 从 0 到 $-\infty$ 对应着反应物方向, 从 0 到 $+\infty$ 对应着产物方向. 对过渡态 TS1, 将要断裂的键 $\text{Si}(1)-\text{H}(2)$ 从 $s = -\infty \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 到 $s = -0.4 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 几乎保持不变, 始终等于反应物 SiH_2Cl_2 中的 $\text{Si}(1)-\text{H}(2)$ 键的键长数值 0.146 nm , 从 $s > -0.4 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 后开始线性伸长; 将要生成的键 $\text{H}(2)-\text{H}(4)$ 从 $s = -\infty$ 到 $s = 0.5 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 几乎呈线性下降趋势, 从 $s < 0.5 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 后开始保持不变, 达到产物 H_2 中键 $\text{H}(2)-\text{H}(4)$ 的键长数值 0.073 nm , 其它键长几乎不随反应坐标而发生变化. 这说明过渡态 TS1 虚振动模式的振动趋势就是要断裂 $\text{Si}(1)-\text{H}(2)$ 键和缩短 $\text{H}(2)-\text{H}(4)$ 键生成产物, 所以过渡态 TS1 处在反应途径上并连接着反应物 (SiH_2Cl_2 和 H) 和产物

(SiHCl_2 和 H_2), 满足第三个判据. 由此三个判据可以证实过渡态 TS1 是连接反应物和产物的真正过渡态. 同理可证实过渡态 TS2 也是连接反应物 (SiH_2Cl_2 和 H) 和产物 (SiH_2Cl 和 HCl) 的真正过渡态.

表 2 列出了各理论水平下反应物、产物及过渡态的总能量, 然后根据 G2MP2 理论将其组合成 G2MP2 的能量. 表中 ΔH 为采用 G2MP2 理论水平的相对能. 如上所述, SiH_2Cl_2 和 H 的抽提反应有两个可能的反应通道: 抽提氢和抽提氯. 由表 2 看出在 G2MP2 理论水平下抽提氯反应的势垒高度是 95.01 kJ/mol , 抽提氢反应的势垒高度是 22.00 kJ/mol , 抽提氯的势垒高度是抽提氢的 4.3 倍, 并且抽提氯是吸热反应, 抽提氢是放热反应, 这预示着抽提氯是很困难的反应通道, 可以被忽略. 由于抽提氢是占主导地位的反应通道, H 和 SiH_2Cl_2 反应的速率常数应主要由该反应通道决定, 所以后面主要讨论抽提氢反应通道的动力学性质.

我们还比较了 H 与硅烷及氯代硅烷反应的势垒高度. H 抽提 SiH_4 中 H 反应的势垒高度是 $21.34 \text{ kJ/mol}^{[11]}$, H 抽提 SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 中 H 反应的势垒高度分别是 22.37 , 22.00 kJ/mol . 可见氯取代对抽提氢反应的势垒高度影响不大.

表 2 各物种的总能量(hartree)及 G2MP2 水平下的相对能(kJ/mol)

Table 2 The total energies (hartree) and the relative energies (kJ/mol) for various species

Species	UMP2/ 6-311G(d,p)	UMP2/ 6-311+G(3df,2p)	UQCISD(T)/ 6-311G(d,p)	G2MP2	ΔH
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}$	-1210.08122	-1210.22989	-1210.12994	-1210.30722	0.00
TS1	-1210.06573	-1210.21552	-1210.11936	-1210.29884	22.00
TS2	-1210.03567	-1210.18602	-1210.09264	-1210.27103	95.01
$\text{SiHCl}_2 + \text{H}_2$	-1210.09601	-1210.24621	-1210.14909	-1210.32723	-52.54
$\text{SiH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$	-1210.07497	-1210.21316	-1210.13029	-1210.29402	34.65

2.2 反应途径及沿反应途径的动态学性质

本文在 UMP2(FULL)/6-31G(d,p) 理论水平下通过 IRC 计算获得了该反应的最小能量途径 (MEP). 由于 MEP 的形状对后面的反应速率常数计算有极其重要的影响, 所以本文应用 G2MP2 理论将 UMP2(FULL)/6-31G(d,p) 水平下的 MEP 作了改进, 获得了 G2MP2 理论水平下的 MEP. 经典势能 $V_{\text{MEP}}(s)$ 和振动绝热势能 $V_a^G(s)$ 是重要的动力学参数, 抽提氢反应通道的经典势能 $V_{\text{MEP}}(s)$ 和振动绝热势能 $V_a^G(s)$ 沿反应坐标的变化见图 2. 图中以反应物总能量为能量零点.

由图可以看出, 经典势能曲线 $V_{\text{MEP}}(s)$ 从 $s = -1.5 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 开始缓慢上升, 到 $s = 0.0 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 达到极大值, 经过鞍点后开始快速下降, 产物的能量比反应物的能量低, 所以抽提氢反应为放热反应. 振动绝热势能曲线 $V_a^G(s)$ 和经典势能曲线 $V_{\text{MEP}}(s)$ 的变化趋势相似. $V_a^G(s)$ 曲线极大点的位置偏离鞍点的位置较小, 说明对该反应变分效果不大.

该反应体系总的零点能 ZPE 沿反应坐标的变化也展示在图 2 中, 体系总的零点能在数值上等于 $V_a^G(s)$ 和 $V_{\text{MEP}}(s)$ 的差. 由图看出总零点能在

$s = -\infty$ 到 $s = -1.0 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 范围之间基本保持不变, 从 $s > -1.0 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 后开始缓慢上升, 到 $s = -0.5 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 后又开始下降, 在 $s = -0.5 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 到 $s = 0.5 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 之间形成了一个较浅的谷. 由于总零点能的变化是由反应过程中所有简正振动模式沿反应坐标变化的总结果决定的, 所以为了更好地解释零点能沿反应坐标的变化, 本文将所有简正振动模式沿反应坐标的变化展示在图 3 中.

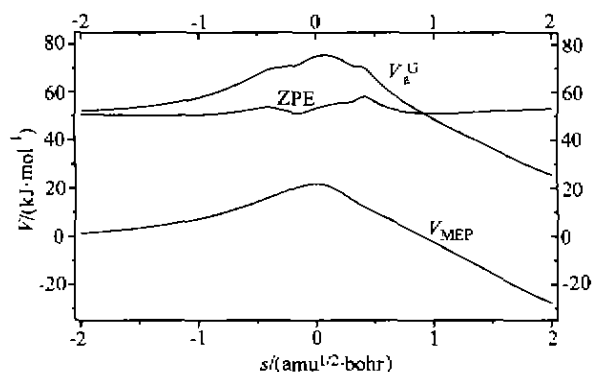


图 2 $V_{\text{MEP}}(s)$, $V_a^G(s)$ 及 ZPE 沿反应坐标的变化

Fig. 2 Changes of $V_{\text{MEP}}(s)$, $V_a^G(s)$ and ZPE along the reaction coordinate

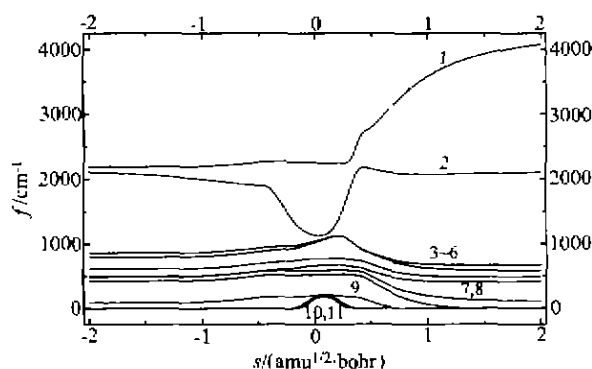


图 3 束缚振动模的振动频率沿反应坐标的变化

Fig. 3 Changes of frequencies of vibrational modes along the reaction coordinate

图 3 画出了垂直于反应坐标的简正振动模式沿反应坐标的变化. 在 s 的负方向对应着反应物区, 在 s 正方向对应着产物区. 在反应物区有 9 个非零振动模式, 在产物区有 7 个非零振动模式, 在过渡态区有 11 个非零振动模式. 简正振动模式一般被分为三类: 光谱型、反应型及过渡态型. 光谱型振动模式是指那些从反应物区到过渡态区基本保持不变或变化较小的振动模式; 反应型振动模式是指那些在过渡态区

发生巨大变化的振动模式, 它们一般与键的断裂或生成也就是反应过程有关. 过渡态型振动模式是在反应过程中新生成的振动模式, 它们的能量一般在反应物区和产物区等于零, 在过渡态区达到极大值.

由图看出振动模式 2 属于反应型振动模式, 模式 9, 10 属于过渡态型振动模式, 其它的是光谱型振动模式. 从 $s = -\infty$ 到 $s = -1.0 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 所有振动模式基本保持不变, 所以零点能在这个区间无变化. 从 $s = -1.0 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 虽然反应型振动模式开始下降, 但由于这种下降非常缓慢, 而且光谱型振动模式开始缓慢上升, 造成总的零点能从 $s = -1.0 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 开始缓慢上升. 从 $s = -0.5 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 开始反应型振动模式急剧下降, 这是典型的氢抽提反应的特点^[12-18], 这种现象造成总的零点能从 $s = -0.5 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 开始下降, 但由于此时过渡态型振动模式开始生成并在鞍点附近达到极大值, 而且还因为有的光谱型振动模式(如模式 3, 4)由于模式间的能量转移而达到极大值, 所以由于这两方面的原因, 零点能从 $s = -0.5 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 到 $s = 0.5 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 之间的下降较小, 形成的谷较浅.

2.3 体系反应速率常数的计算

我们首先在 G2MP2//UMP2 水平上得到的最小能量途径上选取了 26 个靠近过渡态的非稳定点, 在反应物区和产物区各选了 13 个点, 并计算了这些非稳定点能量梯度及力常数, 最后用变分过渡态理论(CVT)计算了抽提氢反应的速率常数. 为了比较, 我们也计算了传统过渡态(TST)速率常数. 变分过渡态速率常数及传统过渡态速率常数随反应温度的变化见图 4.

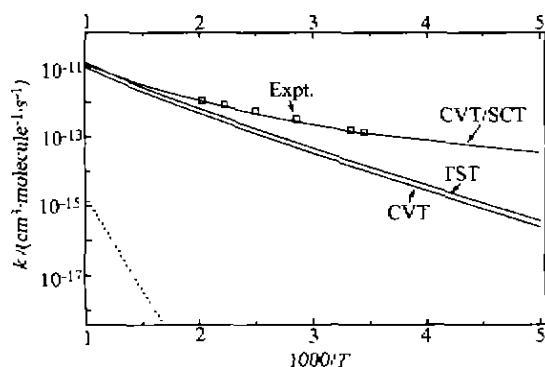


图 4 在 200 ~ 1000 K 温度范围之间反应速率常数随反应温度的变化

Fig. 4 Rate constants as functions of the reciprocal of the temperature (K) in the temperature range 200 ~ 1000 K

由图可看出 TST 曲线和 CVT 曲线是两条靠得较

近的曲线,说明对该反应体系变分效果较小,例如在 298 K 时, TST 速率常数为 $1.95 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, CVT 速率常数是 $1.39 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, CVT 速率常数是 TST 速率常数的 0.71 倍; 在 1000 K 时, TST 速率常数为 $1.40 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, CVT 速率常数是 $1.02 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, CVT 速率常数是 TST 速率常数的 0.73 倍. 我们仅查得 290 ~ 493 K 温度区间的实验速率常数值^[6], 比较 CVT 速率常数和实验值, 我们发现 CVT 速率常数与实验值符合得并不好, 为此我们在变分过渡态理论的基础上采用小曲率隧道效应校正.

变分过渡态加小曲率隧道效应 CVT/SCT 速率常数随反应温度的变化也画在图 4 中. 由图看出 CVT/SCT 速率常数与实验值获得很好的近似, 这说明应用变分过渡态理论加小曲率隧道效应校正是计算反应速率常数的好方法. 由图也可看出, 在低温时 CVT 速率常数比 CVT/SCT 速率常数小得多, 这说明低温时该反应的隧道效应特别显著, 例如在 200 K 时, CVT 速率常数是 $2.55 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, CVT/SCT 速率常数是 $3.51 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, CVT/SCT 速率常数是 CVT 速率常数的 137.65 倍; 在 298 K 时, CVT/SCT 速率常数为 $1.41 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, CVT/SCT 速率常数是 CVT 速率常数的 10.14 倍; 当温度大于 700 K 时, CVT/SCT 曲线和 CVT 曲线基本接近重合, 这说明高温时该反应的隧道效应较小, 例如在 1000 K 时, CVT/SCT 速率常数为 $1.25 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, CVT 速率常数是 $1.02 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, CVT/SCT 速率常数是 CVT 速率常数的 1.23 倍. 图中展示理论速率常数在 200 ~ 1000 K 温度范围内表现出非 Arrhenius 行为, 所以本文用三个参数的公式拟合速 - 温关系式 (速率常数单位用 $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$):

对 CVT 速率常数

$$k(T) = (4.91 \times 10^{-15}) T^{1.40} \exp(-2076/T)$$

对 CVT/SCT 速率常数

$$k(T) = (1.32 \times 10^{-22}) T^{3.67} \exp(-26/T)$$

由于 Arthur 测得的实验速率常数是在较窄的温度范围内 (290 ~ 493 K), 而在窄范围内速 - 温关系表现出 Arrhenius 行为, 所以 Arthur 拟合的速 - 温关系式为典型的 Arrhenius 方程. 而我们计算的速率常数是在较宽的温度范围内, 这时速 - 温关系表现出非 Arrhenius 行为, 所以本文拟合的速 - 温关系式与 Arthur 等人拟合的速 - 温关系式有较大的差别.

为了比较本文也计算了抽提氯反应通道的

CVT/SCT 速率常数 (图 4 中的虚线), 由图看出抽提氯反应的速率常数比抽提氢反应的速率常数小得多, 例如在 298 K 和 1000 K 时, 抽提氯反应的速率常数分别是抽提氢反应速率常数的 4.3×10^{15} 和 6.72×10^3 倍, 所以抽提氯的反应通道是次要通道, 可以忽略. H 与 SiH_2Cl_2 抽提反应的速率常数就等于抽提氢反应的速率常数, 这和前面的分析一致.

3 结论

在电子结构理论数据的基础上, 本文用变分过渡态理论对 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}$ 反应进行了动力学研究, 所得速率常数与实验数值符合得很好, 表明用变分过渡态理论计算反应速率常数的方法是可靠的. 通过以上研究, 我们可得如下结论: (1) 抽提氢反应的通道是唯一可行的反应通道. (2) 变分过渡态偏离鞍点位置, 变分有一定效果. (3) 隧道效应较明显, 尤其在低温时. (4) 用变分过渡态理论加小曲率隧道效应是计算反应速率常数的可靠方法. (5) 在 200 ~ 1000 K 温度范围内, 理论计算得到的速率常数表现出非 Arrhenius 行为, 速 - 温关系式应由三参数公式来拟合.

References

- 1 Beaucarne, G.; Poortmans, J.; Nijs, J.; Mertens, R. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1998**, 485, 89.
- 2 Bisch, C.; Lluyyo, G.; Wang, Y. - B. *J. Appl. Phys.*, **1998**, 3 (1), 47.
- 3 Hiroyuki, N.; Kuniaki, Y.; Yukitaka, N. *Nippon Kessho Seicho Gakkaishi*, **1998**, 25(3) A, 109.
- 4 Kamimura, K.; Miwa, T.; Sugiyama, T.; Ogawa, T.; Nakao, M.; Onuma, Y. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **1996**, 142, 825.
- 5 Arthur, N. L.; Potzinger, P.; Reimann, B.; Steenbergen, H. P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1969**, 85(9), 1447.
- 6 Koshi, M.; Tamura, F.; Matsui, H. *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 173, 235.
- 7 Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1293.
- 8 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. W. M.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T. A.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Allaham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head - Gordon, M.; Gonzales, C.; Pople, J. A. *Gaussian 94*.

- Revision E. I., Gaussian, Pittsburgh, PA, 1995.
- 9 Steckler, R.; Chuang, Y. - Y.; Fast, P. L.; Corchado, J. C.; Coitino, E. L.; Hu, W. - P.; Liu, Y. - P.; Lynch, G. C.; Nguyen, K.; Jackells, C. F.; Gu, M. Z.; Rossi, I.; Clayton, S.; Melissas, V.; Garrett, B. C.; Isaacson, A. D.; Truhlar, D. G. *Polyrate 7.8 Version*, University of Minnesota, Minneapolis, 1997.
- 10 Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A. *Ab initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley, New York, 1986.
- 11 Espinosa - Garcia, J.; Sanson, J.; Corchado, J. C. *J. Chem. Phys.*, 1998, 109, 466.
- 12 Corchado, J. C.; Espinosa - Garcia, J. *J. Chem. Phys.*, 1996, 105, 3160.
- 13 Espinosa - Garcia, J.; Corchado, J. C. *J. Chem. Phys.*, 1996, 105, 3517.
- 14 Espinosa - Garcia, J.; Corchado, J. C. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 16561.
- 15 Corchado, J. V.; Espinosa - Garcia, J. *J. Chem. Phys.*, 1997, 106, 4013.
- 16 Espinosa - Garcia, J.; Corchado, J. C. *J. Phys. Chem.*, 1997, 101, 7336.
- 17 Espinosa - Garcia, J.; Corchado, J. C. *J. Chem. Phys.*, 1994, 101, 1333.
- 18 Espinosa - Garcia, J.; Corchado, J. C. *J. Chem. Phys.*, 1994, 101, 8700.

(Ed. CHENG Biao)