单分子微正则系综振动选模反应速率常数的计算*

冯文林 王 艳 张绍文 李宗和

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

摘要 以过渡状态理论为基础, 研究了单分子振动选模反应的微正则系综速率常数的计算方法. 在计算中考虑了量子力学隧道效应校正及振动对沿 IRC 运动的耦合作用校正. 以反应 $C=CH(F) \rightarrow HC \equiv CF$ 的氢迁移反应和 $C=CF_2 \rightarrow FC \equiv CF$ 的氟迁移反应为例, 研究了它们的面外振动选模反应的速率常数. 结果表明, 这两个反应在低能区有明显的选模性, 在高能区选模性减弱.

关键词: 单分子反应, 速率常数, 振动选模

用某种手段按照人们的意愿, 预先设计化学反应, 使其在特定的振动模式激发态下进行, 一直是实验和理论化学家所期望的目标. 随着现代技术的发展, 该工作在实验方面正在逐步开展^[1-3], 为理论工作者提供了广泛的研究课题和背景. 标准过渡状态理论给出总能量为 E 的单分子反应速率常数为

$$k(E) = \frac{N(E)}{hN'_0(E)} \quad (1)$$

式中 $N(E)$ 和 $N_0(E)$ 分别表示过渡态和反应物的积分态密度. $N(E)$ 和 $N'_0(E)$ 可分别采用量子理论和经典的方法计算. 在转动基态下, 其表达式为^[4]

$$N_{Q.M.}(E) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_{F-1}} P[E_s(n, E)] \quad (2)$$

$$N'_0(E) = E^{F-1} / [(F-1)! \prod_{i=1}^F (\hbar\omega_i)] \quad (3)$$

其中 $n_1, n_2, \cdots, n_{F-1}$ 为振动集合量子数, F 为振动自由度, E 为体系的能量, ω_i 为反应物的振动频率, $P[E_s(n, E)]$ 是体系在过渡态处沿 IRC 运动动能为 E_s 时的隧道几率. 公式 (2) 是考虑了隧道效应并在分离近似下的 $N(E)$ 的表达式. 根据 Miller 等人的反应途径哈密顿理论^[5], 若 $J=0$, 并且忽略振动间耦合 (只考虑振动与沿 IRC 的运动的耦合) 的情况下, 过渡态处沿 IRC 运动的动能为

$$E_s(n, E) = (H - V_0 - V_v^{\ddagger})/A \quad (4)$$

1994-10-07 收到初稿, 1994-12-05 收到修改稿. 联系人: 冯文林. * 国家科委基金资助项目

式中, H 为 IRC 上振动绝热的哈密顿量, 即反应总能; V_0 为反应位垒; $V_v^\ddagger$ 是过渡态的振动能; A 为曲率校正因子.

将式 (2),(3) 和 (4) 代入式 (1) 即得反应速率的具体表达式,

$$k_{Q.M.}(E) = \frac{(F-1)! \prod_{i=1}^F (\hbar\omega_i)}{hE^{F-1}} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_{F-1}} P[(E - V_0 - V_v^\ddagger)/A] \quad (5)$$

作为应用式 (5) 的例子, 讨论了氟代乙叉氢迁移反应和二氟代乙叉氟迁移反应,

图 1 反应 I 和 II 的速率常数随能量变化曲线

Fig.1 The variation of rate constant with energy for I and II

The lines from top to bottom denote $n_1=0, 3, 5, 6$

这两个反应的从头算反应途径研究表明, 它们均保持了平面对称性. 令第 F (这里 $F=3N-6=6$) 个自由度为反应坐标 S , 记作 $i=6$. 它同其它自由度分离后, 反应 I 和反应 II 都只有 $F-1=5$ 个简正振动. 其中 4 个振动是分子平面内的振动, 属于 C_s 点群的全对称表示 (A'), 我们将其标记为 $i=2,3,4,5$. 另一个振动模式是面外振动, 属于 A'' 表示, 即 $i=1$. 根据群理论可知, A' 态振动模式和 A'' 态振动模式之间没有相互作用 [6]. Miller [7] 对甲醛分解反应的研究也证实了这一点, 其计算所得耦合元 $B_{i1} \approx 0$, $i=2,3,4,5,6$. 由此可以推知, 当激发反应 I 和 II 的面外振动模时, 不会明显地引起其余振动模式振动态的变化.

Miller 等已经证明 [6-8], 当某振动模与沿 IRC 的运动及与其它振动间的耦合很弱时, 该振动模即具有选模性. Truhlar [9] 等人亦把此类模称为绝热模. 所以反应 I 和 II 的面外振动可以在某个特定的振动激发态 (n_1 为一特定值) 上进行反应, 则式 (5) 相应地变为

$$\begin{aligned} k_{Q.M.}^n = & (F-2)! \prod_{i=2}^F (\hbar\omega_i) / [h[E - (n+1/2)\hbar\omega_1]^{F-2}] \\ & \times \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_{F-1}} P\{[E - V_0 - (n+1/2)\hbar\omega_1 \\ & - \sum_{i=2}^{F-1} (n_i + 1/2)\hbar\omega_i]/A\} \end{aligned} \quad (6)$$

式中各量的物理意义同上所述.

表 1 反应 I 和 II 参数表

Table 1 Parameters for reaction I and II			
$V_0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		ω/cm^{-1}	$10^{-8}B_{KF}/\text{cm}^{-1}$
		Reactant	TS
I	92.8539	409.2	426.1
		879.4	584.5
		1121.8	1100.0
		1295.3	2160.7
		1853.5	2283.0
		3356.4	1150.1i
II	190.1656	369.7	257.4
		516.2	449.0
		636.0	843.5
		995.6	1060.4
		1414.2	2052.1
		1853.7	467.7i

TS: Transition State

我们应用式 (6) 计算了反应 I 和 II 的选模速率常数. 采用 Eckart 位垒^[4] 计算隧道几率, 采用 Miller^[5] 给出的级数表达式计算曲率校正因子 A . 计算所用参数均采用从头算 3-21G 基组的计算结果 (见表 1), 所有几何构型用 GAUSSIAN 86 程序采取全优化的方法得到 (在此不再列出), 计算是在单线态势能面上进行的.

对于反应 I 和 II, 分别计算了当 $n_1=0,3,5,6$ 时, 反应速率常数随能量 E 的变化值, 变化曲线绘于图 1 中. 从图中可以看出, 对于反应 I 和 II, 在低能区域, 面外振动具有明显的选模性, 随能量升高, 选模性减弱, 统计性增强. 与 Miller^[7] 用复标量法研究甲醛分解反应面外振动选模速率的规律相一致.

参 考 文 献

- 1 Micheal J B, Willam R S, Bertrand G, et al. *J. Chem. Phys.*, 1991, 95(11): 8647
- 2 Glass G P, Chaturved B K. *J. Chem. Phys.*, 1981, 75(6): 2748
- 3 Turner T, Lee Y T. *J. Chem. Phys.*, 1984, 81:5638
- 4 Miller W H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101:6810
- 5 Miller W H, Handy N C, Adams J E. *J. Chem. Phys.*, 1980, 72:99
- 6 Miller W H. *J. Phys. Chem.*, 1983, 87:3811
- 7 Warte B A, Gray S K, Miller W H. *J. Chem. Phys.*, 1983, 78:259
- 8 Miller W H, Shi Shenghua. *J. Chem. Phys.*, 1981, 75(5): 2258
- 9 Truhlar D G, Lssaacson A D. *J. Chem. Phys.*, 1982, 77(7): 3516

Calculation on the Microcanonical Unimolecular Rate Constants for the

Vibrational-state-selected Reactions

Feng Wenlin Wang Yan Zhang Shaowen Li Zonghe

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

Abstract The calculation on the microcanonical unimolecular rate constants for the vibrational-state-selected reactions has been studied on the basis of the transition state theory. The quantum mechanic tunneling correction and the coupling correction are involved in the calculations. As examples, the vibrational-state-selected rate constants of the out-of-plane vibration mode for both reactions $\text{C}=\text{CH}(\text{F}) \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CF}$ and $\text{C}=\text{CF}_2 \rightarrow \text{FC}\equiv\text{CF}$ have been calculated. The results show that the out-of-plane vibration exhibits a significant degree of mode specificity for both reactions in the low energy regions, but less so in the high energy regions.

Keywords: Unimolecular reaction, Rate constant, Selected vibration mode