微观化学反应产物分子能量分配的模式识别*

杜凤沛 陈 兰¹ 蔡遵生¹ 赵学庄¹(中国农业大学理学院应用化学系, 北京 100094; ¹南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要 在不同拓扑特征的 London-Eying-Polanyi-Sato (LEPS) 型势能面上, 应用经典轨线法计算了不同动态条件下的样本集, 应用模式识别研究了势能面特征及动态因素对产物分子能量分配的影响. 结果表明: 对 $A + BC \rightarrow AB + C$ 类反应, 模式识别方法可验证若干已知的主要影响因素, 并发现不同影响因素之间的乘积对产物分子能量分配有更重要的作用. 根据模式识别的判别分析方法建立了产物分子能量分配的定性预测模型.

关键词: 分子反应动力学, 能量分配, 模式识别

中图分类号: O643

根据微观可逆性原理, 反应物分子总资用能消耗的选择性和产物分子能量分配的特殊性互为对应关系. 因此, 产物分子能量分配的特殊性中包含了许多关于化学反应机理和势能面特性的信息. 所以, 对于反应产物中能量分配的研究引起了人们的广泛重视并已经取得了许多有意义的结论^[1-11]. 然而, 由于势能面的构筑、表征本身就是一个非常复杂和前沿的课题, 而动态因素和势能面对能量分配的共同作用就更加复杂, 很难给出全面、完整的理论解释和理解^[12]. 本文针对研究对象的特点, 应用模式识别的有关方法^[13-14]研究了势能面特征及动态因素对产物分子能量分配的影响, 初步验证了若干已知的并发现了若干新的影响产物分子能量分配的主要因素, 并根据模式识别的判别分析方法建立了产物分子能量分配的定性预测模型.

1 原始数据的采集

对于 $A + BC \rightarrow AB + C$ 类反应且具有共线构型过渡态的势能面, 选择以下 6 个特征来表征. (1) 放热反应势能面的吸引型和排斥型特征 F_1 , (2) 势能面出口处与反应坐标正交方向的反应坐标梯度 F_2 , (3) 势垒或势阱的位置 F_3 , (4) 势垒或势阱的高度 F_4 , (5) 势垒或势阱的性质 (突变型或渐变型) F_5 , (6) 势垒或势阱的宽度 F_6 .

选择以下 7 个特征来描述上述反应的反应条

件, (1) 反应物分子的质量组合 F_7 、 F_8 、 F_9 , (2) 反应物中双原子分子的振动态 F_{10} ($v = 0 \sim 30$), (3) 反应物中双原子分子的转动态 F_{11} ($j = 0 \sim 40$), (4) 反应物分子间的相对平动能 F_{12} ($E = 20.92 \sim 167.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), (5) 反应体系的最大冲击参数 F_{13} (由尝试法选取^[15]). 以上反应及反应条件基本上覆盖了常见的基元反应, 各特征的详细涵义见文献 [16-18].

对于单次碰撞条件下的反应, 总资用能将在产物内所有可能的自由度中分配, 在不考虑电子激发态时, 有 $\varepsilon = \varepsilon_t' + \varepsilon_v' + \varepsilon_r'$, 其中, ε 为总资用能, ε_t' 、 ε_v' 、 ε_r' 分别为产物中的相对平动能、振动能和转动能. 若以 f_t' 、 f_v' 、 f_r' 分别代表 ε 进入产物中各种相应自由度的分数, 则有 $f_t' + f_v' + f_r' = 1$, 本文中 f_t' 、 f_v' 、 f_r' 分别定义为反应产物中相对平动能、振动能和转动能的分配.

在设计具有不同特征的 48 个势能面上^[17], 利用经过修改的 Venus 95^[19-20] 程序, 根据设定的反应条件进行准经典轨线计算, 每种情况下计算的轨线数是 1000 条. 这样共得到含 59 个样本的平动能分配原始数据样本集, 其中吸引型和排斥型势能面的样本分别为 27 个、32 个, 将 f_t' 超过 18% 的定为 1 类样本, 共 31 个, 其余 28 个定为 0 类样本; 含 52 个样本的转动能分配原始数据样本集, 其中包括吸引型势能面的样本 24 个, 排斥型势能面的样本

表 1 特征检验的结果

Table 1 The result on feature test (S-testing)

Feature	1	2	3	Feature	1	2	3
F_1	0.682(6)	0.753(7)	0.661(9)	F_8	0.746(8)	0.666(5)	0.518(3)
F_2	0.467(2)	0.349(2)	0.485(2)	F_9	0.904(11)	0.796(10)	0.896(11)
F_3	0.635(3)	0.606(3)	0.634(5)	F_{10}	0.783(9)	0.763(8)	0.656(7)
F_4	0.674(4)	0.742(6)	0.568(4)	F_{11}	0.961(12)	0.978(13)	0.977(13)
F_5	0.837(10)	0.924(12)	0.875(10)	F_{12}	0.681(5)	0.661(4)	0.640(6)
F_6	0.701(7)	0.792(9)	0.658(8)	F_{13}	0.984(13)	0.899(11)	0.923(12)
F_7	0.142(1)	0.151(1)	0.252(1)				

The value in parentheses is the composition of importance; Sample collection 1 is relative translational energy, sample collection 2 is vibrational energy, and sample collection 3 is rotational energy.

28 个, 将 f_r 超过 10% 的定为 1 类, 共 27 个, 其余的定为 0 类样本共 25 个; 含 59 个样本的振动能分配原始数据样本集, 其中包含吸引型势能面的样本 23 个, 排斥型势能面的样本 36 个, 将 f_r 超过 65.3% 的定为 1 类共 30 个样本, 其余的定为 0 类样本共 29 个, 样本集的分类详见文献 [17].

2 模式识别法的结果与讨论

将与以上 3 个原始样本集分别对应的因素 - 类别矩阵按以下步骤进行模式识别研究: 自标度化 (Z-变换法) → 特征检验 (熵检验法 (S-testing)) → 特征分析 (主成分分析 (principle component analysis)) → 判别分析. 应用的判别分析方法有: Fisher 线性分类器的方法, 基于遗传算法的线性判别函数 LGA 方法和球形判别函数 SGA 方法, ICHAM (improving continuous Hamming) 方法, 以及将 ICHAM 和 SGA 与白化变换 (whiten transformation) 相结合的 ICHAM-WT, SGA-WT 方法, 这些算法均为文献算法, 见文献 [13].

特征检验的目的是分析单个特征对能量分配的影响, 其结果见表 1. 从表 1 可以看出, 影响产物相对平动能分配的主要因素依次是: 反应物分子的质量比 F_7 、势能面出口处的宽度 F_2 、势垒的位置 F_3 ; 而反应体系的总质量 F_9 、双原子分子反应物的转动量子数 F_{11} 和最大冲击参数 F_{13} 对反应产物相对平动能的分配影响较小. 影响产物振动能分配的主要因素依次是: F_7 、 F_2 、 F_3 , 而 F_{13} 及 F_{11} 对产物的振动能分配影响不大. 影响产物转动能分配的主要因素是: F_7 、 F_2 和 F_8 , 而 F_{13} 及 F_{11} 对产物分子的转动能分配作用不大.

特征检验的结果基本上重复了前人的结论^[1],

即反应物分子的质量比 F_7 不同可分别使反应属于旁观者模型或出现 Polanyi 所谓的“轻原子异常”, 从而在产物能量分配上有很大不同. 并且通过我们的研究, 还可以看出对于产物分子的能量分配而言, 势能面及动态因素对产物分子平动能、振动能和转动能分配的影响基本上是相同的. 这些结果将在深入研究微观反应机理时提供参考线索.

表 2 用熵检验法讨论了不同特征之间的乘积对产物能量分配的作用. 可以看出, 表中所列的有关特征之间的组合均比单个特征的作用更为显著, 且对产物分子平动能、振动能和转动能的分配重要性顺序基本相同. 如 F_7 与 F_2 、 F_5 与 F_7 之间的交互作用对产物的能量分配非常重要. 交互作用的研究拓宽了前人的研究工作, 给出了一些新的结论, 也对微观化学反应控制和理解动态、静态因素对产物分子的能量分配提供了一定的参考.

表 3 是应用判别分析的有关方法对未知反应的产物分子能量分配进行的定性预报. 所用的样本集中, 1、3、5 为包含全部 13 个特征 ($F_1 \sim F_{13}$) 的样本集; 2、4、6 是基于线性判别函数或球形判别函数给出的含最少特征的样本集, 分别只包含 3 个、4 个和

表 2 不同特征之间乘积的作用

Table 2 The effect of the times between different features

Festures	S-testing result	Festures	S-testing result	Festures	S-testing result
$F_2 \times F_7$	0.049(1)	$F_2 \times F_7$	0.053(1)	$F_2 \times F_7$	0.055(1)
$F_7 \times F_{13}$	0.096(2)	$F_7 \times F_{13}$	0.102(2)	$F_5 \times F_7$	0.106(2)
$F_7 \times F_{10}$	0.096(2)	$F_7 \times F_{10}$	0.102(2)	$F_7 \times F_{12}$	0.110(3)
$F_5 \times F_7$	0.096(2)	$F_5 \times F_7$	0.102(2)	$F_2 \times F_8$	0.152(4)

The value in parentheses is the composition of importance; Column 2 is relative translational energy, column 4 is vibrational energy and column 6 is for rotational energy.

表 3 几种判别分析结果

Table 3 Results on discrimination analysis						
Serial number	Fisher	LGA	ICHAM	SGA	ICHAM-WT	SGA-WT
1	91.5%	91.5%	81.4%	89.8%	93.2%	98.3%
2	83.1%	88.1%	91.5%	89.8%	89.8%	88.1%
3	86.4%	96.6%	88.1%	86.4%	98.3%	91.5%
4	84.7%	91.5%	81.4%	93.2%	84.8%	93.2%
5	92.3%	94.2%	84.6%	92.3%	98.1%	96.1%
6	90.4%	92.3%	96.2%	94.2%	94.2%	94.2%

Lines 1, 2 are relative translational energies, line 3, 4 are vibrational energies, and lines 5, 6 are rotational energies. The values in the table are discrimination accuracy.

表 4 三个适于不同能量形式的判别分析方程

Serial number	Equation	Discrimination accuracy
1	$F_1 = (F_1 - 0.56237)^2 / 0.20224 + (F_4 - 5.806)^2 / 315 + (F_{13} - 2.959)^2 / 1.603 - 4.949$	91.5%
2	$F_5 = (F_1 - 0.40762)^2 / 0.19585 + (F_4 - 40.841)^2 / 340.5 + (F_9 - 1.141)^2 / 5726 + (F_{11} - 30.788)^2 / 78.883 - 17.302$	93.2%
3	$F_7 = -0.02861 F_3 + 0.31315 F_6 - 0.24313$	92.31%

Serial number 1 is for relative translational energy, serial number 2 is for vibrational energy, and serial number 3 is for rotational energy.

2 个特征.

由表 3 可以看出, 所有的判别分析方法都可以给出非常满意的结果. 特别是对于样本集 2、4、6 尽管大幅度减少了变量数, 但它们同样可以给出非常好的判别分析结果, 判别方程见表 4.

当判别方程 $F(X_1, X_2, \cdots X_n) < 0$ 时, 产物具有较高的相应能量. 由表 4 可以看出, 只需要知道 F_1 、 F_4 、 F_{13} 就可以对产物分子中相对平动能的高低进行定性预报, 并可给出相当满意的结果; 当知道 F_1 、 F_4 、 F_9 、 F_{11} 时, 可以对产物分子中振动能的高低进行定性预报; 而只需要知道 F_3 、 F_6 就可以对产物分子中转动能的高低进行定性预报, 并可给出令人满意的结果. 这就便于我们根据预报结果来设计实验, 从而可以大大减轻实验设计的工作量. 同时, 也说明模式识别方法应用于微观化学反应动力学是有效的.

3 结 论

本文应用模式识别方法对产物分子能量分配的研究发现, 反应物分子的质量比 F_7 、势能面出口处

的宽度 F_2 对产物分子的能量分配有重要作用, 验证了前人的研究结果; 通过特征空间的扩展, 发现许多影响因素之间的交互作用如 F_7 与 F_2 、 F_5 与 F_7 之间对产物分子的能量分配具有更加重要的作用.

通过判别分析, 分别给出了只包含 3 个、4 个和 2 个特征的判别方程, 它们可对产物分子的能量分配作出定性预报. 这可大幅度地减少预报方程的变量数及预报未知反应的工作量, 对于实验设计具有一定的指导意义.

References

1 Zhao, X. Z.; Luo, Y. R.; Zang, Y. R.; Wan, X. S.; Principle of chemical reaction dynamics. Beijing: Higher Education Press (second volume), 1990: 971-988 [赵学庄, 罗渝然, 臧雅茹, 万学适. 化学反应动力学原理(下册). 北京: 高等教育出版社, 1990: 971-988]

2 Xu, H. F.; Liu, S. L.; Ma, X. X.; Dai, D. X.; Xie, J. C.; Sha, G. H. *Acta Physica Sinica*, **2002**, **51**(2): 240 [徐海峰, 刘世林, 马兴孝, 戴东旭, 解金春, 沙国河. 物理学报 (Wuli Xuebao), **2002**, **51**(2): 240]

3 Ren, L.; Kong, F. A. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2002**, **18** (6): 486 [任丽, 孔繁敬. 物理化学学报 (Wuli Huaxue Xuebao), **2002**, (18)6: 486]

4 Skrlac, W. J.; Polanyi, J. C. *Chem. Phys.*, **1977**, **23**: 167

5 Pollak, E.; Bernstein R. B. *J. Chem. Phys.*, **1979**, **70**: 3995

6 Hudgens, J. W.; McDonald, J. D. *J. Chem. Phys.*, **1977**, **67**: 3401

7 Brandt, D.; Polanyi, J. C. *Chem. Phys.*, **1980**, **45**: 65

8 Sathyamurthy, N. *Chem. Rev.*, **1983**, **83**: 601

9 Wang, M. L.; Han, K. L.; He, G. Z. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **109** (10): 5446

10 Wang, M. L.; Han, K. L.; He, G. Z. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 10204

11 Han, K. L.; He, G. Z.; Lou, N. Q. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **105** (18): 8694

12 Du, F. P.; Chen, L.; Cai, Z. S.; Zhao, X. Z. *Chemistry*, **1999**, (9): 8 and references therein [杜凤沛, 陈兰, 蔡遵生, 赵学庄. 化学通报 (Huaxue Tongbao), **1999**, (9): 8; 及其中所引文献]

13 Su, H. Ph. D Dissertation. Shanghai: Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, 1997 [苏航. 博士学位论文. 上海: 中国科学院上海冶金研究所, 1997]

14 Du, F. P.; Su, H.; Yin, H. Q. *Explosive*, **1995**, **1**: 5 [杜凤沛, 苏航, 殷海权. 火炸药 (Huo Zha Yao), **1995**, **1**: 5]

15 Polanyi, J. C.; Wong, W. H. *J. Chem. Phys.*, **1969**, **51**: 1439

16 Du, F. P.; Chen, L.; Cai, Z. S.; Zhao, X. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(2): 134 [杜凤沛, 陈兰, 蔡遵生, 赵学庄. 物理化学学报 (Wuli Huaxue Xuebao), **2004**, **20**(2): 134]

17 Du, F. P.; Chen, L.; Cai, Z. S.; Zhao, X. Z. *Acta Chim. Sin.*, **2001**, **59**(5): 670 [杜凤沛, 陈兰, 蔡遵生, 赵学庄. 化学

- 学报 (*Huaxue Xuebao*), **2001**, **59**(5): 670]
- 18 Du, F. P. Ph. D Dissertation. Tianjin: Nankai University, 1999
[杜凤沛. 博士学位论文. 天津: 南开大学, 1999]
- 19 Du, F. P.; Chen, L.; Cai, Z. S.; Zhao, X. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1999**, **15**(7): 593 [杜凤沛, 陈 兰, 蔡遵生, 赵学庄.
- 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1999**, **15**(7): 593]
- 20 Hase, W. L.; Duchovic, R. J.; Hu, X.; Lin, K. F.; Lu, D.; Peslherbe, G. H.; Swamy, K. N.; Linde, S. R. V.; Wang, H.; Wolf, R. J. *Venus* 95. Department of Chemistry, Wayne State University, MI, 48202, 1995

Energy Partition Among the Product Molecules in Microcosmic Chemical Reaction Determined by Pattern Recognition*

DU, Feng-Pei CHEN, Lan¹ CAI, Zun-Sheng¹ ZHAO, Xue-Zhuang¹

(*Department of Applied Chemistry, China Agriculture University, Beijing 100094; ¹College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract Classical trajectory calculation based on extended London-Eying-Polanyi-Sato (LEPS) potential energy surface (PES) is carried out to study the dependence of the energy partition among the reaction product molecules on the properties of PES and the reaction dynamic conditions. All the PESes have different topological-structures which can be described by 6 features, and the reaction conditions can be described by 7 features. By this method, 3 sample collections are obtained. Then, the methodology of pattern recognition is used to analyze the relationship between the observables and the PESes and the reaction conditions. After the analysis, some known rules are obtained. We also found that the multiplication between different features has more important effect than single features. By pattern recognition, 3 discrimination equations are obtained, which only have 3, 4, 2 different features but not the whole 13 features. The 3 discrimination equations can be used to predict the behavior of unknown samples.

Keywords: Molecule reaction dynamics, Energy partition in product molecule, Pattern recognition