[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201902027

www.whxb.pku.edu.cn

自由基反应动力学模拟新策略

方维海

北京师范大学化学学院, 北京 100875

New Strategy for Simulation of Radical Reaction Kinetics

FANG Weihai

College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, P. R. China.

Email: Fangwh@bnu.edu.cn.

Published online: March 5, 2019.

(a) 示意耦合簇计算; (b) $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$ 反应的过渡态。

自由基参与的反应动力学过程, 实验上难以探测, 理论计算模拟也面临诸多的挑战。最近贵州民族大学龙波教授与美国明尼苏达大学Truhlar课题组合作, 巧妙设计了电子结构计算策略, 定量准确地模拟了 CH_3O 自由基和三重态 O_2 分子的反应途径和动力学, 相关结果发表在*Journal of the American Chemical Society*上¹。作者首先用精确的CCSD(T)-F12电子结构方法, 结合不同的基组, 优化反应的驻点结构, 计算振动频率并得到零点能。计算结果表明: 用jun-cc-pVTZ或cc-pVTZ-F12基组的CCSD(T)-F12a计算, 能够获得可靠的几何结构和零点能。为了得到化学精度的反应能垒, 作者将非限制的单、双、三和四重激发和非迭代的五重激发的耦合簇方法与完备的极限基组相结合, 设计了CCSDTQ(P)/CBS计算策略, 称之为GMM(P)方

法。该方法计算精度接近FCI水平。在仔细分析计算的自由基反应能垒的基础上, 发现其中的四重激发起到了关键作用。随后作者们应用包括小曲率隧道效应的正则变分过渡态理论, 计算了不同温度下自由基反应的速率常数, 确定Arrhenius活化能随温度的变化关系。

作者设计的计算策略不仅能够获得反应体系的热力学参数, 而且可以得到不同温度和压力下的准确反应速率常数。一方面, 该工作为进一步的实验研究提供了可靠的参考; 另一方面, 设计的新策略可用于研究其它自由基反应的动力学。

References

- (1) Long, B.; Bao, J. L.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 611. doi: 10.1021/jacs.8b11766