

用变分过渡态理论研究

 $\text{CH}_3\text{SiH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{SiH}_2 + \text{H}_2$ 反应动力学

张庆竹 刘传朴* 王少坤 谢新记 顾月姝

(山东大学化学学院, 晶体材料国家重点实验室 济南 250100)

摘要: 用变分过渡态理论对 CH_3SiH_3 与 H 的抽提反应进行了理论研究; 利用从头算计算了反应体系的构型、振动频率和能量等信息; 计算了温度在 298 ~ 1700 K 内反应的速率常数和穿透系数。结果表明, 在室温下, 变分对于此反应影响较大, 隧道效应特别明显, 计算得到的速率常数和实验值符合得很好。

关键词: 变分过渡态; 隧道效应; 速率常数

中图分类号: O643.1 **文献标识码:** A

1 引言

准确地预言化学反应的速率和机理是现代理论化学追求的一个重要目标, 而达到这一目标的关键在于首先获得足够精确完整的反应体系的势能超面, 然而对于 4 个原子以上较复杂的反应体系, 要获得势能超面或势能函数是很难的事情。近几年来, 随着计算机技术和量子化学的发展, 对多原子反应体系势能面上某些关键点的计算已经可以达到很高的精度。Truhlar 等人在变分过渡态理论基础上提出的“直接动力学”方法^[1]是一种用于多原子反应体系的有效方法, 它依据反应途径上一些关键点的电子结构信息来计算动态学性质和反应速率常数。 CH_3SiH_3 与 H 的抽提反应在含硅物质的化学反应中起重要作用。对该反应速率常数的实验报道较多^[2-7], 但用变分过渡态理论对此反应进行理论研究还未见报道。本文用 Truhlar 提供的 POLYRATE7.8 程序^[8]对该基元反应进行了动力学研究, 期望从理论上提供一套温度范围较宽、精度较高的动力学数据, 为阐明反应机理和解释实验结果提供理论依据。

2 基本理论和计算方法

假定广义过渡态分隔面与最小能量途径 (MEP) 相交处的反应坐标为 s , 可得温度 T 下的广义过渡态速率常数 $k^{\text{GT}}(T, s)$ 为^[9]

$$\begin{aligned} k^{\text{GT}}(T, s) &= (\sigma/\beta h) [Q^{\text{GT}}(T, s)/Q^{\text{R}}(T)] \exp[-\beta V_{\text{MEP}}(s)] \\ &= (\sigma/\beta h) k^{\text{0}} \exp[-\beta \Delta G^{\text{GT}, 0}(T, s)] \end{aligned} \quad (1)$$

其中, σ 为对称因子, 表示反应途径的多重性^[10]; $\beta = (k_{\text{B}}T)^{-1}$, k_{B} 为 Boltzmann 常数; T 为反应温

* 通讯联系人, Email: sdlnab@jn-public.sd.cninfo.net

度; h 为 Planck 常数; $Q^{\text{GT}}(T, s)$ 为 s 点广义过渡态 (GTS) 的配分函数; $Q^{\text{R}}(T)$ 为单位体积反应物的配分函数; $V_{\text{MEP}}(s)$ 为 Born-Oppenheimer 近似下 MEP 上反应坐标为 s 处的经典势能; k^0 为标准浓度的倒数 (这里取 $1 \text{ cm}^3/\text{mol}$); $\Delta G^{\text{GT}, 0}(T, s)$ 为 s 点的广义标准态的活化自由能, 在配分函数的计算中, 对振动配分函数采取其量子化的形式, 即对束缚自由度考虑量子效应。对有鞍点的反应, 当 $s=0$ 时, 上式给出传统过渡态的结果。通过改变 GTS 位置以获得最小的 $k^{\text{GT}}(T, s)$, 这就是正则变分过渡态理论的速率常数, 其过渡态的位置 s^{CVT} 由下式确定:

$$k^{\text{CVT}}(T) = k^{\text{GT}}(T, s^{\text{CVT}}) = \min_s k^{\text{GT}}(T, s) \quad (2)$$

为了对反应坐标运动进行量子效应校正, 在速率常数的计算中要考虑隧道效应, 即将速率常数乘以一个穿透系数, 对经典 k 值, 用 Wigner 校正, 其穿透系数为:

$$\kappa^{\text{W}}(T) = 1 + (h\nu^* / \beta)^2 / 24 \quad (3)$$

其中, ν^* 为鞍点的虚频。正则变分过渡态理论速率常数 $k^{\text{CVT}}(T)$ 的半经典绝热基态隧道校正因子 $\kappa^{\text{CVTSAG}}(T)$ 为:

$$\kappa^{\text{CVTSAG}}(T) = \beta \exp\{\beta V_s^{\text{G}}[s^{\text{CVT}}(T)]\} \int_0^{\infty} P^{\text{SAG}}(E) \exp(-\beta E) dE \quad (4)$$

其中, $P^{\text{SAG}}(E)$ 为半经典基态量子穿透几率; $V_s^{\text{G}}(s)$ 为一维绝热基态势, 其表达式为:

$$V_s^{\text{G}}(s) = V_{\text{MEP}}(s) + \varepsilon_{\text{int}}^{\text{G}}(s) \quad (5)$$

式中, $\varepsilon_{\text{int}}^{\text{G}}(s)$ 是 s 点 GTS 的总振动零点能, $P^{\text{SAG}}(E)$ 为:

$$P^{\text{SAG}}(E) = \begin{cases} 0 & E < E_0 \\ \{1 + \exp[2\theta(E)]\}^{-1} & E_0 \leq E \leq V^{\text{AG}} \\ 1 - P^{\text{SAG}}(2V^{\text{AG}} - E) & V^{\text{AG}} < E \leq 2V^{\text{AG}} - E_0 \\ 1 & 2V^{\text{AG}} - E_0 < E \end{cases} \quad (6)$$

量子阈能 E_0 是反应物和产物中振动绝热基态能的最大值, V^{AG} 为振动绝热基态能 $V_s^{\text{G}}(s)$ 的最大值, E 为体系的总能量。其中,

$$\theta(E) = \frac{2\pi}{h} \int_{s_c}^{s_a} \sqrt{2\mu(V_s^{\text{G}}(s) - E)} ds \quad (7)$$

s_a 和 s_c 是体系能量为 E 时隧道通道的经典拐点, 即 $V_s^{\text{G}}(s_a) = V_s^{\text{G}}(s_c) = E$, μ 是约化质量。当隧道取为 MEP 时, 穿透系数记为 $\kappa^{\text{CVT/MEPSAG}}(T)$; 当使用反应坐标小曲率 (SC) 近似时, 由 Marcus 和 Coltrin 所提出的隧道 MCP^[11], 把反应坐标运动处理为有效质量运动, 此时取 μ 为:

$$\mu_{\text{eff}}^{\text{SC}}(s) = \mu \prod_{m=1}^{l-1} \min \left\{ \exp\{-2a_m(s) - [a_m(s)]^2 + [dt_m(s)/ds]^2\}, 1 \right\} \quad (8)$$

其中 $a_m(s) = -B_{m,r}(s)t_m(s) = |B_{m,r}(s)t_m(s)|$, $t_m(s) = \pm [h/\mu v_m]^{1/2}$

此处, $t_m(s)$ 的符号选取与 $B_{m,r}(s)$ 的相反, $B_{m,r}(s)$ 是束缚振动模 m 与反应坐标运动 F 的耦合常数, 这样可得正则变分过渡态理论的小曲率半经典绝热基态隧道穿透系数 $\kappa^{\text{CVT/SCSAG}}$, 小曲率半经典绝热基态校正对大曲率体系也可应用, 但对小曲率体系最为精确。

本文采用 UMP2(full)/6-311G(d, p) 方法优化了反应势能面上的所有驻点, 在此水平上进行了内禀反应坐标 (IRC) 的计算, 得到该反应的反应途径 (MEP), 计算使用 Gaussian-94 程序及 POLYRATE7.8 程序, 涉及 Gaussian-94 程序的计算在 586PC 机上进行, 涉及 POLYRATE 7.8 程序的计算在 SUN 工作站上完成。

3 计算结果和讨论

3.1 反应途径各驻点的几何构型和性质

图 1 给出了反应体系原子标号及过渡态虚振动模式, 此虚振动模式表明过渡态在反应途径上并指向产物。表 1 为使用 UMP2(full)/6-311G(d, p) 方法得到的反应物、产物和过渡态的构型参数、振动频率以及使用 QCISD(T)/6-311G(d, p) 方法得到的各

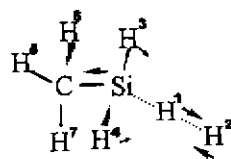


图 1 反应体系原子标号及过渡态虚振动模式

Fig. 1 The atom numbers and imaginary vibrational mode of transition state

表 1 反应途径各驻点几何构型参数、校正振动频率以及能量

Table 1 The geometries, scaled frequencies and energies of various critical points along reaction path

Properties	Reactant	Transition state	Product	Expt. ^[12]	
Bond Length/pm	C-Si	187.43	187.42	187.95	187.5
	Si-H ¹	147.70	163.19	/	147.7
	H ¹ -H ²	/	105.39	73.81	
	Si-H ⁵	147.70	147.74	147.82	
	C-H ³	109.27	109.33	109.70	
Bond Angle/(°)	∠SiH ¹ H ²	/	177.39	/	
	∠H ³ SiH ⁵	108.52	107.91	/	
	∠H ³ SiH ⁴	108.52	109.41	109.70	
	∠CSiH ³	110.41	111.09	111.45	110 ~ 112
	∠H ³ CH ⁶	107.90	107.91	107.99	
Frequency/cm ⁻¹		2963	2965	H ₂ 4219	
		2963	2959	CH ₃ SiH ₂ 2968	
		2874	2872	2953	
		2153	2153	2869	
		2153	2143	2148	
		2153	1372	2131	
		1374	1372	1370	
		1374	1226	1370	
		1228	1062	1222	
		937	981	909	
		937	965	845	
		920	915	816	
		845	844	666	
		845	836	549	
		670	670	495	
		487	562	171	
		487	499		
	183	301			
		167			
		142			
		1486i			
Energy/hartree	CH ₃ SiH ₃ -330.6283	-331.1176	CH ₃ SiH ₂ -329.9787		
	H -0.4998		H ₂ -1.1683		

个物种的能量值。由于 Gaussian-94 程序使用谐振子模型, 理论计算得到的振动基频一般偏高 7%, 表中频率为乘以校正因子 0.93 后的数值。

从表 1 可以看出, 反应物和产物的构型与实验值非常接近, 比较反应物、产物和过渡态的构型参数可知, 键长 SiH^1 和 H^1H^2 变化较大, 前者从反应物的 147.70 pm 伸长到过渡态的 163.19 pm, 后者从过渡态的 105.39 pm 缩短到产物的 73.81 pm, 过渡态的构型具有 C_s 对称性。

3.2 沿反应途径的动态学性质

反应物的势能比产物的势能高, 该反应为放热反应。 $V_a^0(s)$ 和 $\Delta G(s)$ 极大值的位置偏离 $s=0$ 很小, 而且随着温度的升高, $\Delta G(s)$ 极大值的位置变化很小, 基本都在鞍点 ($s=0$) 附近, 这说明变分过渡态的位置就在鞍点附近。表 2 给出了不同温度下的穿透系数, 从表中可以看出, 随着温度降低, 穿透系数明显增大, 隧道效应特别明显, 这说明低温下考虑隧道效应更重要。

表 2 穿透系数

Table 2 Transmission coefficients

T/K	k_{MEPSAG}	k_{SCSAG}
298	4606.1	9580.3
800	5.4	7.7
900	4.0	5.4
1000	3.1	4.0
1200	2.0	2.8
1500	1.7	2.0
1700	1.5	1.7

3.3 速率常数

表 3 给出了 298 ~ 1700 K 反应速率常数的计算结果。对经典的 k^{\neq} 值采用 Wigner 隧道效应校正记为 $k^{\neq \text{W}}$, 对经典的 k^{\neq} 及 CVT 的 k^{CVT} 值采用 MEPSAG(最小能量途径半经典绝热基态) 和 SCSAG(小曲率半经典绝热基态) 隧道效应校正, 分别记为 $k^{\neq \text{MEPSAG}}$ 、 $k^{\neq \text{SCSAG}}$ 、 $k^{\text{CVT;MEPSAG}}$ 和 $k^{\text{CVT;SCSAG}}$ 。

表 3 反应速率常数 ($k/\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)Table 3 Reaction rate constants ($k/\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

T/K	k^{\neq}	$k^{\neq \text{W}}$	$k^{\neq \text{MEPSAG}}$	$k^{\neq \text{SCSAG}}$	k^{CVT}	$k^{\text{CVT;MEPSAG}}$	$k^{\text{CVT;SCSAG}}$	$k_{\text{EXPT}}/10^{-13}$ ^{**}
298	4.27E-15	1.48E-14	6.45E-13	1.34E-12	4.83E-17	1.92E-13	3.99E-13	3.9 ± 0.2 ²⁵
800	4.80E-12	6.45E-12	7.36E-12	1.04E-11	7.24E-13	3.71E-12	5.24E-12	
900	8.37E-12	1.07E-11	1.07E-11	1.45E-11	1.49E-12	5.58E-12	7.51E-12	
1000	1.33E-11	1.63E-11	1.51E-11	1.96E-11	2.72E-12	8.04E-12	1.04E-11	
1200	2.81E-11	3.24E-11	2.73E-11	3.32E-11	1.70E-11	3.81E-11	4.64E-11	
1500	6.35E-11	6.97E-11	5.52E-11	6.34E-11	4.03E-11	6.81E-11	7.82E-11	
1700	9.64E-11	1.04E-10	8.10E-11	9.07E-11	6.26E-11	9.40E-11	1.05E-10	

** Other experimental rate constants ($k/10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$): 4.0 ± 0.1²¹ (291 K), 12.6 ± 3.8²⁰ (298 K), 11.5 ± 2.0²¹ (298 K), 3.8 ± 0.2²⁴ (298 K), 6.3 ± 1.2²¹ (305 K).

从表 3 可以看出, 经典过渡态理论与变分过渡态理论速率常数在 298 K 时差别较大, 而在其他温度下差别较小。将表中室温下各速率常数的计算值与高温下的数据相比较可知, 低温下隧道效应比较明显, 说明低温下考虑隧道效应是必要的, 这与前面的分析一致。在 298 K 时, $k^{\text{CVT;SCSAG}} = 3.99 \times 10^{-13}$ 与实验值 $(4.0 \pm 0.1) \times 10^{-13}$ 、 $(3.8 \pm 0.2) \times 10^{-13}$ 和 $(3.9 \pm 0.2) \times 10^{-13}$ 符合的很好, 这说明小曲率半经典绝热基态隧道效应校正是比较有效的。将表 3 中小曲率半经典绝热基态隧道校正所得的速率常数拟合 Arrhenius 方程, 得到相应的速-温关系式为:

$$k^{\text{CVT;SCSAG}} = 10^{8.24} \exp(-16.34/RT)$$

4 结 论

用变分过渡态理论的“直接动力学”方法计算了 CH_3SiH_3 与 H 抽提反应的穿透系数和反应速率常数, 所得速率常数的计算值与实验值吻合的很好, 说明用“直接动力学”方法计算反应速率常数是可行的。在此基础上, 通过对理论速率常数拟合, 得到不同温度区间的速率方程, 为此反应提供了一套完整的动力学参数。

参 考 文 献

- [1] Baldrige K K, Gordon M S, Steckler R, et al. . *J. Phys. Chem.* , 1989, **93**: 5107
- [2] Neville L, Arthur, Luke A. Miles, *Chem. Phys. Lett.* , 1998, **282**: 192
- [3] Hong J H. Ph. D.Thesis, University of Detroit, 1972
- [4] Cowfer J A, Lynch K P, Michael J V. *J. Phys. Chem.* , 1975, **79**: 1139
- [5] Worsdorfer K, Reimann B, Potzinger P. *Z. Naturforsch. A*, 1983, **38**: 896
- [6] Arthur N L, Potzinger P, Reimann B, Steenbergen H P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* , 1989, **85**: 1447
- [7] Austin E R, Lampe F W. *J. Phys. Chem.* , 1977, **81**: 1134
- [8] Truhlar D G, Garrett B C, Stecker R, et al. . POLYRATE7.8 program, Dept of Chem and Supercomputer Institute UMN, 1997
- [9] Truhlar D G, Isaacson A D, Garrett B C. In "Theory of Chemical Reaction Dynamics", (Ed. M Baer), CRC Press, Boca Raton, FL 1985: 65.
- [10] Melissas V S, Truhlar D G. *J. Phys. Chem.* , 1993, **99**: 15
- [11] Marcus R A, Coltrin M E. *J. Chem. Phys.* , 1977, **67**: 2609
- [12] Almlöf J, Faegri K Jr. *Theor. Chim. Acta*, 1986, **69**: 438

Theoretical Studies on $\text{CH}_3\text{SiH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{SiH}_2 + \text{H}_2$ Reaction with the Variational Transitional State Theory

Zhang Qingzhu Liu Chuanpu* Wang Shaokun Xie Xinji Gu Yueshu

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

Abstract The abstract reaction of CH_3SiH_3 with H has been studied by using the "direct dynamics" method of variational transition-state theory, which is based on the information on geometries, frequencies and energies calculated by ab initio along the minimum energy path. The rate constants and transmission coefficients were calculated for the temperature range 298 ~ 1700 K. The result indicates that the variational effect on this reaction is great and the tunneling effect is very obvious at room temperature. The rate constants calculated match well with the experimental value.

Keywords Variational transition state, Tunneling effect, Rate constants

* To whom correspondence should be addressed.