

几类重要化学反应 的机理及动力学性质的 理论研究

JILEI ZHONGYAO HUAXUE FANYING
DE JILI JI DONGLIXUE XINGZHI
DE LILUN YANJIU

刘红霞◎著



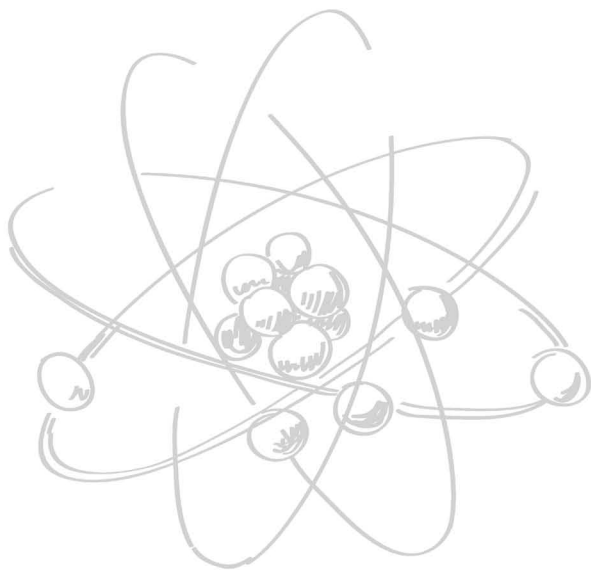
四川大学出版社

几类重要化学反应 的机理及动力学性质的

JILEI ZHONGYAO HUAXUE FANYING
DE JILI JI DONGLIXUE XINGZHI
DE LILUN YANJIU

理论研究

刘红霞◎著



四川大学出版社

责任编辑:段悟吾
责任校对:唐 飞
封面设计:墨创文化
责任印制:王 炜

图书在版编目(CIP)数据

几类重要化学反应的机理及动力学性质的理论研究 /
刘红霞著. —成都:四川大学出版社, 2012. 12
ISBN 978-7-5614-6375-8

I. ①几… II. ①刘… III. ①化学反应—理论研究
②化学反应—动力学—理论研究 IV. ①0643. 19

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 308895 号

书名 几类重要化学反应的机理及动力学性质的理论研究

著 者	刘红霞
出 版	四川大学出版社
地 址	成都市一环路南一段 24 号 (610065)
发 行	四川大学出版社
书 号	ISBN 978-7-5614-6375-8
印 刷	四川永先数码印刷有限公司
成品尺寸	148 mm×210 mm
印 张	5.375
字 数	144 千字
版 次	2013 年 3 月第 1 版
印 次	2013 年 3 月第 1 次印刷
定 价	32.00 元

版权所有◆侵权必究

◆读者邮购本书,请与本社发行科
联系。电 话:85408408/85401670/
85408023 邮 政 编 码:610065

◆本社图书如有印装质量问题,请
寄回出版社调换。

◆网址: <http://www.scup.cn>

内容提要

对化学反应微观过程的研究直接关系到化学在人类生存环境保护和日常生活中的各种应用。从理论上探讨化学反应的过程、机理和性质是理论化学研究中最根本的任务之一。由于化学反应涉及的领域十分广泛,本书着重采用精确的量子化学和分子反应动力学方法研究了与环境污染治理过程相关的化学反应的微观机理。本书主要研究结果如下:

(1) 采用 B3LYP 和 MP2 低水平方法以及 BMC-CCSD 和 MC-QCISD 单点校正方法,研究了燃烧化学中甲基胂(CH_3NHNH_2)与 OH 自由基反应的微观过程,并利用变分过渡态理论结合小曲率隧道效应校正的方法计算了反应的速率常数;同时研究了主产物自由基与 OH 自由基反应的势能面,预测其进一步异构化和解离通道及可能的产物。

(2) 分别在 BMC-CCSD//B3LYP 和 MCG3/3//B3LYP 水平下系统地研究了 CH_3OCF_3 及 CH_3CHCH_2 与 $\text{O}(^1\text{D})$ 反应的机理,给出反应的最终产物和最佳反应路径。结果表明, $\text{O}(^1\text{D})$ 首先无能垒地插入反应物分子的化学键中,形成富能中间体,然后这些中间体可发生进一步的异构化和解离反应。在此基础上结合反应势能面并应用主方程方法计算了可行反应通道的速率常数,获得了在不同压力和温度条件下总反应速率常数及产物的分支比。

(3) 在 B3LYP 和 BMC-CCSD 单点水平下,详细研究了

$\text{CH}_2\text{CO} + {}^3\text{CH}_2$ 反应体系, 给出了反应物、产物、中间体和过渡态的结构和能量, 构建了详细的反应势能面信息, 讨论了可能的反应通道和反应机理, 并利用变分过渡态理论和主方程方法对该反应进行了速率常数的计算, 获得了在不同压力和温度条件下产物的分布情况以及反应速率常数。

目 录

第 1 章 前 言	(1)
第 2 章 理论基础和计算方法	(7)
2.1 薛定谔 (Schrödinger) 方程	(7)
2.2 从头算自洽场 (Ab Initio SCF) 方法	(9)
2.3 从头算后自洽场 (Ab Initio Post-SCF) 方法	(11)
2.3.1 电子相关能	(11)
2.3.2 微扰理论 (Møller-Pleset Perturbation Theory)	(12)
2.3.3 组态相互作用 (Configuration Interaction, CI)	(14)
2.4 密度泛函方法	(15)
2.5 基组的选择	(16)
2.6 势能面 (Potential Energy Surface)	(18)
2.7 内禀反应坐标	(21)
2.8 单点能校正方法 (MCG3/3、MC-QCISD 和 BMC-CCSD)	(22)
2.9 过渡态理论 (Transition State Theory)	(25)

2.9.1	传统过渡态理论	(26)
2.9.2	正则变分过渡态理论	(29)
2.9.3	改进的变分过渡态理论	(31)
2.10	隧道效应校正 (Tunneling Correction)	(33)
2.11	主方程速率常数计算	(38)
第3章 双水平直接动力学方法研究 OH 与 CH_3NHNH_2 反应的速率常数		
(40)		
3.1	引言	(40)
3.2	计算方法	(42)
3.3	结果与讨论	(43)
3.3.1	稳定点性质	(43)
3.3.2	反应机理	(54)
3.3.3	速率常数计算	(61)
3.4	本章小结	(68)
第4章 CH_3OCF_3 , CH_3CHCH_2 与 $\text{O}(^1\text{D})$ 反应势能面的理论 研究		
(70)		
4.1	引言	(70)
4.2	$\text{O}(^1\text{D})$ 与 CH_3OCF_3 反应势能面的理论研究	(72)
4.2.1	计算方法	(72)
4.2.2	结果与讨论	(72)
4.2.3	主方程速率常数计算	(84)
4.3	$\text{O}(^1\text{D})$ 与 CH_3CHCH_2 反应势能面的理论研究	(91)
4.3.1	计算方法	(91)
4.3.2	结果与讨论	(92)
4.4	本章小结	(110)

第 5 章 $\text{CH}_2\text{CO} + {}^3\text{CH}_2$ 反应势能面的理论研究	(112)
5.1 引言	(112)
5.2 计算方法	(113)
5.3 结果与讨论	(114)
5.3.1 初始化连接	(122)
5.3.2 异构化和解离通道	(122)
5.3.3 反应机理和动力学计算	(124)
5.4 本章小结	(131)
参考文献	(132)
博士期间发表论文情况	(158)
致 谢	(159)
摘 要	(160)

第1章 前 言

化学变化离不开化学反应，化学反应是反应物经由化学变化转化为产物的过程，而对于这个过程的微观机制的研究是十分复杂的，并且是实验和理论研究的重要课题之一。反应机理是用来描述某一化学变化所经由的全部基元反应，完整的反应机理需要考虑反应物、催化剂、反应的立体化学、产物以及各物质的用量等信息。对化学反应微观过程的研究，不仅可以加深人们对化学本质的认识，同时也直接关系到化学在人类生存环境保护和日常生活中的各种应用。因此，从理论上探讨化学反应的过程、机理和性质是理论化学研究中的最根本任务之一。

化学动力学是化学的一个基础分支学科，它不仅研究了化学过程中的现象，同时还探索了化学运动的规律，以及寻求对化学反应进行控制的方法。众所周知，化学反应的研究涉及两方面的内容：一方面是宏观的反应速率和机理的动力学；另一方面是微观的化学、物理基本过程的动态学，即分子反应动力学。人类从化学反应速率方面去认识、研究化学反应已有 200 多年的历史了，但是化学反应动力学作为一门独立的学科得以快速发展，还不到 100 年。它的发展主要经历了三个阶段。第一阶段是从 19 世纪后半叶到 20 世纪初，质量作用定律的确立和 Arrhenius 公式的提出对化学动力学理论的发展具有决定性的意义。第二阶段是从 20 世纪初至 20 世纪 40 年代前后，链反应的发现和反应速率

理论的提出。在这期间提出的化学反应的简单碰撞理论是第一个反应速率理论的模型，20 世纪 30 年代前后，在简单碰撞理论的基础上，继承了该理论的合理部分，借助于量子力学计算分子中原子间势能的方法，得到了反应体系的势能面，并逐步形成了“过渡态”理论。应该说，过渡态理论是至今仍被广泛应用的反应速率理论。此外，20 世纪 20 年代以来，单分子反应一直是动力学上争论得很激烈的问题，比较成功的过渡态理论处理的单分子反应理论是 RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) 理论。这一时期，反应速率理论的提出，使化学动力学由宏观反应动力学逐步向微观反应动力学转移和发展，因此是一个过渡的但却是十分重要的阶段。第三阶段是 20 世纪 50 年代以后，快速反应的研究和分子反应动态学的建立，把化学动力学被推进到一个新阶段。

化学反应动力学旨在根据速率理论来研究化学反应的机理以及测得反应的速率常数。化学反应速率常数是化学、化工及与化学相关的科学研究及其生产领域中一项非常重要的科学数据。在国防科研、材料合成，以及环境保护等许多化学过程中，获取精确的速率常数，可以指导生产流程设计、提高原料利用率、缩短生产周期，进而实现达到高产率、高质量的目的。因此，总反应速率的测量和研究在扩大经济效益等方面起了很重要的作用。但是由于受到实验条件的限制，对于某些反应速度快且在高温、高压下发生，需在某些特定条件下（如毒性以及有挥发性的物质参与的化学反应），实验测量往往难于进行。并且，由于受到包括实验技术手段、方法等的限制，有时对于同一个化学反应的速率常数，不同的实验小组会得出不同的实验结果。因此，运用量子化学理论结合分子反应动力学理论方法，对化学反应微观机理和速率常数进行研究具有十分重要的意义，这也是目前理论化学领域中十分活跃的前沿课题之一。



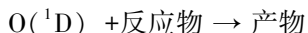
化学反应涉及的领域十分广泛，本书着重研究了几类与环境污染治理过程相关的化学反应的微观机理。众所周知，环境问题是当今世界各国普遍关心的重要问题之一。近十几年来，高空臭氧层空洞、温室效应等大气环境问题变得日益突出。为了更有效地治理环境污染，全面了解大气及燃烧过程的化学反应机理是非常必要的。

肼、甲基肼和不对称的二甲基肼作为一类重要的二元胺类火箭燃料和钢铁结构的腐蚀抑制剂已经引起了人们很大的关注。近些年，由于二元胺与 OH 自由基的反应在模拟燃料燃烧、评估其燃烧产物释放到低空大气层后环境对人类健康的影响已经受到人们广泛的关注，因此研究它们的动力学反应变得十分重要。其中，甲基肼 (CH_3NHNH_2) 被应用到各种太空飞行推进剂中，用来补充轨道机动系统和反应控制系统。对于该反应，以往的实验测量中反应的速率常数存在着一定的差异。G. W. Harris 等测得该反应在 298 K 温度下的速率常数值为 $(6.5 \pm 1.3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，并指出在 298 K ~ 424 K 温度区间反应速率常数不具有温度依赖性。而 G. L. Vaghjiani 等的测得结果不同，他们认为在温度区间 258 K ~ 637 K 具有负温度依赖性，这个温度区间也包括了 G. W. Harris 等给出的温度条件。而且，关于这个反应的反应机理实验和理论都未见报道。为了解决实验上存在的分歧，给出真实的反应机理，精确的量子化学理论研究是十分必要的。

我们知道，在量子化学理论计算给出的完整的势能面基础上，应用力学定律计算代表点在其上的运动轨迹，并充分考虑各种量子效应，理论上可以给出相当精确的反应速率常数。但是，这种理论也仅适用于少数很简单的四原子以下的化学反应体系。对于四原子以上的反应体系，在计算化学反应速率常数时，就必须综合考虑动力学理论的准确性和获取势能面信息的有效性之间

的平衡。因此，现行的反应速率理论仍不得不借用经典统计力学的处理方法。变分过渡态理论（VTST）就是在传统过渡态理论的基础上发展起来的一种简单又比较精确的动力学处理方法。而近二十年来，由 Truhlar 等发展的直接动力学方法（Direct Dynamics Method）主要是利用变分过渡态理论，同时结合半经验隧道效应校正进行速率常数的计算，这种方法为研究复杂反应体系的速率常数提供了一种可靠的、有效的计算方法。本书我们运用直接动力学方法对该反应的动力学性质进行了研究，并在得到的反应势能面信息基础上，运用正则变分过渡态理论（CVT）同时结合小曲率隧道效应（SCT）校正进行了反应速率常数的计算。另外，考虑到在 OH 自由基浓度足够大的情况下，主要产物自由基还会与其继续发生化学反应，为此，我们从理论上研究了两个产物自由基与 OH 自由基的反应机理，通过对其势能面的详细分析，给出了详细的异构化、分解途径及其可能的反应产物。

一般来讲，在大气中的有机分子的退化过程主要有三条路径，除了与 OH 自由基的反应，还可以发生紫外光的解离作用和与 $O(^1D)$ 的反应。近年来，无论从实验上还是理论上对于高活性的单态氧原子的研究已经引起了人们广泛的关注。在燃烧和大气化学中， $O(^1D)$ 与碳氢分子、水、甲烷、饱和的碳氢化合物和醚的反应是非常重要的。由于不同的产物通道会对大气中的臭氧层有不同的影响。因此，对于实验学家和理论学家，研究这些反应的动力学性质是他们十分感兴趣的课题。 $O(^1D)$ 与大气中的有机物之间的相互作用可以使反应物降解，即



据报道， $O(^1D)$ 的反应是典型的快速反应，而且并未表现出显著的温度依赖性。一方面，与基态 $O(^3P)$ 不同， $O(^1D)$ 可以无能垒或以很小能垒插入某些分子的化学键中，形成富能中间体，进而发生多步反应过程。另一方面，对于与 $O(^1D)$ 的反应

插入反应是主要的反应通道。因此,描绘和理解这些化学过程是非常重要的和有趣的。尽管有一些实验已经对 $O(^1D) + \text{反应物}$ 进行了研究,并在特定温度和压力下测得了这个降解反应的速率常数,但是对于该反应的机理、可能的反应产物、反应的速率常数随温度和压力的依赖关系等尚未见报道。氟醚,作为氟利昂(CFCs)的第三类替代品,已经引起了人们很大的兴趣。因为它们对臭氧层没有任何影响,而且它们在反应过程中仅释放出很少的温室气体,因此氟醚已经被广泛地应用到很多领域中,例如:电子设备的清洁剂、冷却系统中的热转换剂和润滑沉淀物的流体运送剂等。评估它们在化学和环境方面的影响是目前需要解决的一个重要的问题。丙烯(CH_3CHCH_2)作为一种低毒类物质,是三大合成材料(塑料、合成橡胶和合成纤维)的基本原料,主要用于生产丙烯腈(CH_2CHCN)、丙酮(CH_3COCH_3)和环氧丙烷(PO)等。对于这两个反应体系,都发生 $O(^1D)$ 无能垒地插入到 CH_3OCF_3 和 CH_3CHCH_2 分子中,形成富能中间体,这些富能中间体继续发生异构化和解离反应,生成最终的产物碎片。因此在本书的第4章,我们对这两个反应进行了详细的势能面的研究,并结合主方程理论,在不同温度和压力下计算了反应的速率常数,并给出了反应的分支比信息。

乙烯酮(CH_2CO)作为酰基自由基和碳氢化合物氧化的二级产物已经引起了人们的兴趣与广泛关注。在很多研究中, CH_2CO 被视为 CH_2 自由基发生动力学反应、光谱分析光和能量迁移所发生的解离反应的先驱。到目前为止,对于一些原子和自由基(H、O、F、Cl、OH、CN、 CH_2 和 NCO)的反应已经有了实验上和理论上的研究。卡宾自由基(CH_2)是在燃烧化学、等离子体、大气化学和有机化学反应中形成的一个非常重要的中间体,因此 CH_2CO 与 CH_2 自由基的反应是在大气化学和燃烧化学中的一个重要的反应。到目前为止,已经有几个实验小组分别对

$\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CO}$ 反应的动力学性质进行了研究。Darwin 等在 295 K 和 133 bar^① 的压力下测得总反应的速率常数为 $3.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。对于该反应的主要产物通道 $^3\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$ ，有四个实验小组对其进行了研究，测定了在特定温度和压力区间下该反应通道的速率常数。Banyard S. A. 等在 195 K 和 1333 bar $\sim 5.33 \times 10^4$ bar 的压力区间，测得了生成产物 $\text{CH}_3 + \text{HCCO}$ 的反应通道的速率常数值为 $1.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，基于在实验中探测到的生成产物 $\text{CH}_3 + \text{HCCO}$ 的通道，他们认为该反应 $^3\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCCO}$ 是经过初始的加成然后形成最终的产物，而不是经过直接氢提取的过程。在本书的第 5 章，我们结合势能面和动力学对 $^3\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CO}$ 反应进行了详细的理论研究，得到了从反应物 $^3\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CO}$ 开始到产物的可能的异构化和解离通道信息，确定了产物分布信息等，并与以前的实验结果进行了比较，解决了以前实验之间的分歧。在此基础上利用变分过渡态理论和主方程方法分别对直接氢提取反应通道和加成通道进行了计算，并在较大温度和压力条件下得到了该反应的速率常数。

① 1 bar = 100 kPa。

第2章 理论基础和计算方法

量子化学是应用量子力学的方法和规律来研究化学问题的一门学科。1927年，物理学家海特勒（W. Heitler）和伦敦（F. London）利用量子力学应用于 H_2 分子的计算，成功地阐述了 H_2 分子中化学键的形成过程，他们的工作开创了量子化学这一交叉学科。经过八十多年的发展，量子化学已经被越来越广泛地应用于研究实际的化学问题，并可以对目前不能解决的实验研究进行解释和指导。

多体理论是量子化学的核心问题，在由 n 个粒子组成的量子体系中，原则上通过求解 n 个粒子体系的薛定谔方程可以得到体系的波函数，进而描述整个体系的性质。由于数学方法的局限性，目前的量子化学计算方法是对真实分子体系的波函数的一种近似计算。几十年来，通过不断地减少计算量的近似方法，量子化学家们建立起了 Hartree-Fock 自洽场、组态相互作用、多体微扰理论及密度泛函等不同的量子化学计算方法。

2.1 薛定谔（Schrödinger）方程

薛定谔方程是奥地利物理学家薛定谔提出的量子力学中的一个基本方程，也是量子力学的一个基本假定，其在量子力学中处于中心地位。薛定谔方程是量子化学计算的理论依据。处理分子的电子结构、光谱和电磁性质等问题时，通常需要在非相对论近

似下, 求解定态薛定谔方程 $\hat{H}\Psi = E\Psi$ 。其哈密顿算符较为复杂, 包含全部原子核和全部电子的动能、势能项, 即由所有原子核的动能、电子的动能、核对电子的吸引能、电子间的排斥能及核间的排斥能组成:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_p \frac{1}{m_p} \nabla_p^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{p, i} \frac{Z_p}{r_{pi}} \right) \Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

这个方程的求解在数学上存在巨大的困难。目前, 定态薛定谔方程可严格求解的体系只有氢原子和类氢离子的体系, 其他原子、分子均需借助近似方法求解。在建立起来的各种近似方法中, 最常用的为变分法、微扰理论和近年发展起来的密度泛函理论方法。

由于电子的质量比原子核小得多 (103 倍~105 倍), 因而其运动速度要比原子核快得多。当核的位置发生微小变化时, 电子都能迅速地调整其运动状态而与变化后的核力场相适应。基于这一物理思想, *Born* 和 *Oppenheimer* 建议可将电子和原子核的运动分开处理, 即 *Born-Oppenheimer* 近似或者绝热近似。采用 *Born-Oppenheimer* 近似对分子体系的薛定谔方程 (2.1) 进行简化处理, 将式中势能项以 $V(R, r)$ 来代表:

$$V(R, r) = \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{p, i} \frac{Z_p}{r_{pi}}$$

由此可得

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_p \frac{1}{m_p} \nabla_p^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V(R, r) \right) \Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

假定分子体系波函数 Ψ 为电子运动波函数及核运动波函数的乘积, 即

$$\Psi(R, r) = u(R, r)v(R) \quad (2.3)$$

上式中 $v(R)$ 只与核坐标 R 有关, 将其带入方程 (2.2), 分离

变量得到

$$-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 u + V(R, r) u = E(R) u \quad (2.4)$$

$$-\sum_p \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 v + E(R) v = \varepsilon v \quad (2.5)$$

方程 (2.4) 可以确定分子中电子运动的波函数 $u(R, r)$ ，而方程 (2.5) 可以确定原子核运动的波函数 $v(R)$ ；式中的 ε 为分子的总能量； $E(R)$ 在核运动方程中代表核运动的势能，在电子运动方程中为体系的电子能量；将 $E(R)$ 随 R 的变化关系在空间的描绘称为势能面。

通过分离体系的电子与核运动，可以将分子的电子波函数 Ψ 求解归结为求解下面的方程：

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{p, i} \frac{Z_p}{r_{pi}} + \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi^{(e)} = E^{(e)} \Psi^{(e)} \quad (2.6)$$

方程 (2.6) 即为量子化学中各种计算方法所求解的方程。

2.2 从头算自洽场 (Ab Initio SCF) 方法

除采用分子理论物理模型的三个基本近似，以及 *LCAO-MO* 的数学近似之外，不再引入其他近似。遵从这一原则，严格求解分子的 *Hartree-Fock-Roothann* 方程，以获得分子波函数及其能级，并利用它们进一步计算分子的其他性质。这样的处理称为从头算法，又称“量子力学第一计算原理” (*First principle calculation*)，或“*Hartree-Fock* 计算”。由于更精确的“*Post-Hartree-Fock*”处理，以及各种较粗略的半经验量子化学计算方法，均由从头算法派生而来，故从头算法被称为量子化学计算的主流。

我们将在下面对从头算方法的一些基本概念进行简要的介