

## 化学反应位能面 LEPS 法的改进

陈树滋 刘显明

(四川大学化学系)

周 鲁

(成都科技大学化学系)

化学反应位能面最初是用 LFP 法 (London-Eyrig-Polanyi) 来建立的, 我国孙承谔教授就曾参与了最初一批位能面的建立。五十年代 Sato<sup>[1]</sup> 作了改进, 就是 LEPS 法。直到现在, LEPS 法仍以其简便可行超过现代量子化学方法而得到广泛使用。

London 提出, 反应体系  $A + BC \rightarrow AB + C$  的位能可用下式确定<sup>[2]</sup>:

$$E = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} - \frac{1}{2} [(J_{AC} - J_{BC})^2 + (J_{BC} - J_{CA})^2 + (J_{CA} - J_{AB})^2]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

其中  $Q_{ij}$ 、 $J_{ij}$  分别是原子对  $ij$  的库仑能及交换能。Eyring 等用 Morse 势来表达原子对  $ij$  之间的位能  $D_{ij}$ :

$$D_{ij} = Q_{ij} + J_{ij} = D_e [(e^{-\beta(r-r_0)} - 1)^2 - 1] \quad (2)$$

$D_e$ ,  $r$ ,  $r_0$  为原子对  $ij$  的解离能、核间距及平衡核间距, 光谱常数

$$\beta = \pi c \omega \sqrt{\frac{2\mu}{D_e}}$$

$c$  为光速,  $\omega$  为原子对  $ij$  的振动基频,  $\mu$  为约化质量。他们采用 Sugiura 的假定, 令参数

$$\rho = \frac{Q_{AB}}{Q_{AB} + J_{AB}} = \frac{Q_{BC}}{Q_{BC} + J_{BC}} = \frac{Q_{CA}}{Q_{CA} + J_{CA}} \quad (4)$$

表示库仑能在势能中占有的一定比例。由式 (1)–(4) 求出三原子体系的位能, 从而建立位能面, 是为 LEP 法。

Sato 根据 Heitler-London 处理  $H_2$  时得到

$$E_{\text{成键}} = \frac{Q_{AB} + J_{AB}}{1 + S_{AB}^2} \left( = \frac{Q_{AB} + J_{AB}}{1 + K} \right) \quad (5)$$

$$E_{\text{反键}} = \frac{Q_{AB} - J_{AB}}{1 - S_{AB}^2} \left( = \frac{Q_{AB} - J_{AB}}{1 - K} \right) \quad (6)$$

其中,  $S_{AB}$  为重叠积分。他假定, 对反应  $A + BC \rightarrow AB + C$ , 各原子对的重叠积分相等, 且不随核间距改变, 即

$$S_{AB}^2 = S_{BC}^2 = S_{CA}^2 = K \quad (\text{常数}) \quad (7)$$

为此, 与反键态相应, Sato 提出了反 Morse 势:

$$D_{ij} = Q_{ij} - J_{ij} = \frac{1}{2} D_e [(e^{-\rho(r-r_0)} + 1)^2 - 1] \quad (8)$$

Sato 的含有参数  $K$  的位能表达式为

$$E = \frac{1}{1+J'} \left\{ Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} - \frac{J}{\sqrt{2}} [(J_{AB} - J_{AC})^2 + (J_{AC} - J_{CB})^2 + (J_{CB} - J_{AB})^2]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (9)$$

按上述方法建立位能面是为 LEPS 法。

LEPS 法将重叠积分作为参数引入, 使 LEP 法有了改进。该法中设重叠积分与核间距无关, 与不同原子轨道间的重叠也无关, 这与实际不符, 但引入重叠积分后改进了 LEP 法的好处是显而易见的。根据 Slater 对  $H_2$  的分析, 交换能  $J$  与重叠积分  $S$  有关,  $J = JkS + k' + S^2/R$ , 可将  $J$  看作  $S$  的某次幂的函数。我们以 LEP 法为基础, 对原子位能 ( $J+Q$ ) 与核间距的关系仍保持 Morse 势形式, 而用重叠积分的  $\nu$  次幂  $S^\nu$  来代替原参数  $\rho$ , 各不同原子对的  $S$  各不相同, 即设

$$J = S^\nu D_e [(1 - e^{-\rho(r-r_0)})^2 - 1] \quad (10)$$

$$Q = D_e [(1 - e^{-\rho(r-r_0)})^2 - 1] - J = D_e [(1 - e^{-\rho(r-r_0)})^2 - 1] (1 - S^\nu) \quad (11)$$

$J$ ,  $Q$  为原子对的库仑能及交换能, 而  $\nu$  作为参数, 将式 (10) 及 (11) 代入式 (1) 就可以计算三原子体系的位能了。

在计算重叠积分时采用 STO 轨道:

$$x(r, \theta, \varphi) = \frac{(2\zeta)^{\frac{n+1}{2}}}{\sqrt{2n!}} r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (12)$$

其中  $n, l, m$  为量子数,  $Y(\theta, \varphi)$ —球谐函数,  $r$ —轨道离核距离,  $\zeta$ —轨道指数<sup>[3]</sup>。

对于任何一种计算化学位能面的方法, 一般都需用研究最多的反应  $H_2 + H \rightarrow H + H_2$  及  $F + H_2 \rightarrow FH + H$  来检验其适用性。我们用改进的 LEPS 法作出了这两个反应的位能面, 现将位能面上过渡态的参数列于表 1 及表 2 中。

从  $H_2 + H \rightarrow H_2 + H$  反应来看, Liu 的从头算是公认的最准确的结果, 本文建议的方法所得势垒高度与之比较接近。对反应  $F + H_2 \rightarrow FH + H$ , 较新的准确结果是 Ungemach 完成的从头算。<sup>[4]</sup> 他的势垒为  $3.35 \text{ kcal mol}^{-1}$ , 反应热为  $31.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ , 用本文方法相应得到  $3.99 \text{ kcal mol}^{-1}$  及  $30.837 \text{ kcal mol}^{-1}$ , 也可以认为是相当接近的。如果考虑到使用本文的改进 LEPS 法的计算量仅及 ab initio 法的百分之一, 使用这个方法的优越性是显然的。

我们用改进的 LEPS 法计算了三个同位素交换反应 ( $D + D_2 \rightarrow D_2 + D$ ,  $H + DH \rightarrow HD + H$ ,  $D + H_2 \rightarrow DH + H$ ) 的位能面, 现将图上所得过渡态参数列于表 3 中。本文中计算是用 ALGOL-60 语言编制成程序于 TQ-16 机上完成, 上述程序中还包含了打印位能面分程序及追踪反应途径分程序。

表1  $H_2 + H \rightarrow H + H_2$  反应的过渡态参数<sup>[5]</sup>Table 1 Transition state parameters of reaction  $H_2 + H \rightarrow H + H_2$ 

作者 Author	势垒 $E^*/\text{kcal mol}^{-1}$ Potential barrier	核间距 $R^*/\text{Å}$ Internuclear separation
Sato I ( $K=0.18$ )	5.05	0.915
II ( $K=0.1475$ )	8.20	0.9298
III ( $K=0.144$ )	8.76	0.9259
Cashion-Harschbach	10.79	0.962
Poter-Karplus I	8.60	0.899
II	9.18	0.899
III	9.52	0.899
Peclerson-Poter	10.38	0.947
Salomon I	8.60	0.899
II	9.39	0.904
B.V.Liu (ab initio)	9.80	0.9289
本文 (gen. LEPS) ( $\nu = 0.3840$ )	9.764	0.9015

表2  $F + H_2 \rightarrow FH + H$  反应的过渡态参数<sup>[6]</sup>Table 2 Transition state parameters of reaction  $F + H_2 \rightarrow FH + H$ 

作者 Author	势垒 $E^*/\text{kcal mol}^{-1}$ Potential barrier	核间距 $R^*/\text{Å}$ Internuclear separation		方法 Method
		$R^*_{HF}$	$R^*_{HH}$	
Jaffe-Anderson	1.68	1.52	0.76	LEPCH
Mukerman I	0.90	1.60	0.76	LEPS
II	0.89	1.63	0.76	LEPS
III	1.43	1.43	0.78	gen. LEPS
IV	2.55	1.27	0.82	gen. LEPS
V	1.06	1.54	0.76	gen. LEPS
Welkens	0.98	1.54	0.77	LEPS
Bloss-Truhlar	1.24	1.31	0.82	VB
Planqi-Scheriber I	2.16	1.43	0.78	mod. gen. LEPS
II	2.27	1.41	0.78	"
III	2.06	1.47	0.78	"
IV	2.25	1.28	0.84	"
V	2.63	1.35	0.81	"
Feng	2.50	1.54	0.77	gen. LEPS
Bender I	5.72	1.37	0.81	ab initio
II	1.66	1.54	0.77	"
Ungemach	3.93	1.48	0.78	"
本文 ( $\nu_{H-H} = 0.1835$ ) ( $\nu_{H-F} = 0.085$ )	3.99	1.465	0.773	mod. LEPS

表3 三个同位素反应的过渡态参数 ( $\nu=0.3840$ )  
Table 3 Transition state parameters of three isotopic exchange reactions

反应 Reaction	势垒 $E^*/\text{kcal mol}^{-1}$ Potential barrier	核间距 $R^*/\text{\AA}$ Internuclear separation
$D + D_2 \rightarrow D_2 + D$	11.82	$R^*_{D_2} = 0.8968$
$H + DH \rightarrow HD + H$	11.05	$R^*_{HD} = 0.8989$
$D + H_2 \rightarrow DH + H$	9.790	$R^*_{HD} = 0.8703$ $R^*_{HH} = 0.9296$

## 参 考 文 献

- [1] Sato, *J. Chem. Phys.* 23, 592 (1955), 23, 2465 (1955)  
 [2] Glastone, S., R.J., Laidler, Eyring, H., "The Theory of Rate Processes".  
 [3] 波普尔等 (江元生译), "分子轨道近似理论", 科学出版社, 1976.  
 [4] Ungemach S. R. et al., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 62, 330 (1972)  
 [5] Keck, J.C., "Advance on Chemical Physics", Vol. 36, John Willy, 1979.  
 [6] Eyring, H., Handerson, D., "Physical chemistry" Vol.6, Part A, Acad. Press, 1974.

## AN IMPROVEMENT OF THE LEPS METHOD FOR THE POTENTIAL ENERGY SURFACE

Chen Shuzi      Liu Xianming

(Department of Chemistry, Sichuan University)

Zhou Lu

(Department of Chemistry,

Chendou Institute of Science &amp; Technology)

## ABSTRACT

In this paper we gave an improvement of the LEPS method for the reaction potential energy surface, in which the coulomb energy  $Q$  and exchange energy  $J$  include the overlap integral  $S$  with the parameter  $\nu$ ,

$$J = S^* D_e \{ [1 - e^{-\beta(r-r_0)}]^2 - 1 \}$$

$$Q = (1 - S^*) D_e \{ [1 - e^{-\beta(r-r_0)}] - 1 \}$$

By this modified LEPS method we have calculated five reaction potential energy surfaces, of which the transition state parameters have been shown in the table,

Reaction	Energy barrier $E^*/\text{kcal mol}^{-1}$	Internuclear separation $R^* / \text{\AA}$
$H_2 + H = H + H_2$	9.746	$R^*_{HH} = 0.9015$
$F + H_2 = FH + H$	3.99	$R^*_{HF} = 1.465$ $R^*_{HH} = 0.773$
$D + D_2 = D_2 + D$	11.82	$R^*_{DD} = 0.8968$
$H + DH = HD + H$	11.05	$R^*_{DH} = 0.8989$
$D + H_2 = DH + H$	9.790	$R^*_{DH} = 0.8703$ $R^*_{HH} = 0.9286$