

## HCN 和氯反应动力学及产物振动态分布的计算\*

张燕军

(中国药品生物制品检定所, 北京 100050)

李宗和 曹晓燕

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

**摘要** 采用自洽场分子轨道 UHF/6-311G\*\* 从头计算法, 获得了 HCN+Cl→HCl+CN 反应的内禀反应坐标 (IRC), 沿着 IRC, 计算了反应的动态学性质. 根据传统过渡态、变分过渡态理论, 得到了反应的理论速率常数, 可供实验工作者参考. 利用 SCP-IOS 近似下的产物振动跃迁几率公式, 自编程序计算了 HCN(004,302)+Cl→HCl+CN 反应中产物 CN 的振动态分布, 获得了和实验相一致的结果.

**关键词:** 氰氢酸, 产物态分布, 从头算

激发反应物的振动以及观察它对反应的影响, 一直是人们所关心的问题. 1994 年, Crim 等人研究了 HCN(004,302)+Cl→HCl+CN 反应中产物 CN 的振动态分布<sup>[1]</sup>, 这里 HCN 振动态标记为正则模标记 (C-N 伸缩、弯曲, C-H 伸缩). 他们发现, 对 (004) 态, 产物 CN 处于  $n=0,1,2$  的几率分别为  $(56\pm 6)\%$ ,  $(33\pm 5)\%$ ,  $(11\pm 4)\%$ . 对 (302) 态, 产物 CN 处于  $n=0,1,2$  的几率分别为  $(47\pm 8)\%$ ,  $(41\pm 6)\%$ ,  $(12\pm 6)\%$ .

有关 HCN 和 Cl 反应的理论研究, 尚未见有报导. 本文将借助量子化学从头算对其反应机理、反应动力学及产物态分布的理论研究进行详细报导.

### 1 计算过程

在 UHF/6-311G\*\* 水平上, 用 GAUSSIAN 86 程序优化了反应物、过渡态和产物的几何构型. 用 GAMESS 程序得到了反应途径 IRC, 对 IRC 上各点在 UMP4/6-311G\*\* 级别上进行了相关能校正. 用 POLYRATE 程序计算了沿 IRC 方向运动与垂直于 IRC 运动之间的耦合常数 ( $B_{KF}$ )、总曲率 ( $K$ )、各简正模所对应的频率 ( $\omega$ ) 及不同温度下反应的速率常数. 根据 SCP-IOS 近似下的振动跃迁几率公式, 自编程序计算了 HCN(004,302)+Cl→HCl+CN 反应中产物 CN 的振动态分布. 所有计算均在 VAX-4000 工作站上实现.

### 2 结果和讨论

#### 2.1 HCN+Cl→HCl+CN 反应途径 IRC 及其动态学性质

表 1 列出了反应物、过渡态和产物的几何构型及对应的各振动模式的振动频率. 从表中我们可以看到, 计算的频率值要大于实验值, 这是由于 HF 计算没有考虑电子相关能和振动非谐性的缘故; 而构型的计算值与实验值是十分接近的.

1998-04-06 收到初稿, 1998-06-02 收到修改稿. 联系人: 曹晓燕, 现在中山大学生化系, 广州 510275. \* 国家自然科学基金资助项目

表 1 反应物、产物、过渡态的几何构型参数和谐振频率

Table 1 The geometries and harmonic vibrational frequencies of reactant, product and transition state

		This work	Expt.
Reactant	$R_{NC}/\text{nm}$	0.1126	0.1153 <sup>[6]</sup>
	$R_{CH}/\text{nm}$	0.1058	0.1066
	$\omega(\text{ebend})/\text{cm}^{-1}$	891	727
	$\omega(\text{CN})/\text{cm}^{-1}$	2412	2029
	$\omega(\text{CH})/\text{cm}^{-1}$	3622	3441
T.S.	$R_{NC}/\text{nm}$	0.1148	
	$R_{CH}/\text{nm}$	0.1479	
	$R_{\text{HCl}}/\text{nm}$	0.1375	
	$\omega(\text{ebend})/\text{cm}^{-1}$	124	
	$\omega(\text{ebend})/\text{cm}^{-1}$	529	
	$\omega(\text{HCl})/\text{cm}^{-1}$	480	
	$\omega(\text{CN})/\text{cm}^{-1}$	2046	
Product	$\omega/\text{cm}^{-1}$	1977 i	
	$R_{NC}/\text{nm}$	0.1153	0.1172 <sup>[6]</sup>
	$R_{\text{HCl}}/\text{nm}$	0.1271	0.1275 <sup>[7]</sup>
	$\omega(\text{CN})/\text{cm}^{-1}$	1981	2069 <sup>[6]</sup>
	$\omega(\text{HCl})/\text{cm}^{-1}$	3142	2991 <sup>[8]</sup>

过渡态所对应的虚振动模式如式 (1) 所示. 可以看出, 从过渡态开始, 沿虚振动正方向有利于产物的生成, 负方向有利于反应物的生成. 这说明所得的过渡态位于反应途径上, 是势能面上的一级鞍点, 并可由 IRC 得到进一步证实. 由此可见反应途径是线型的.

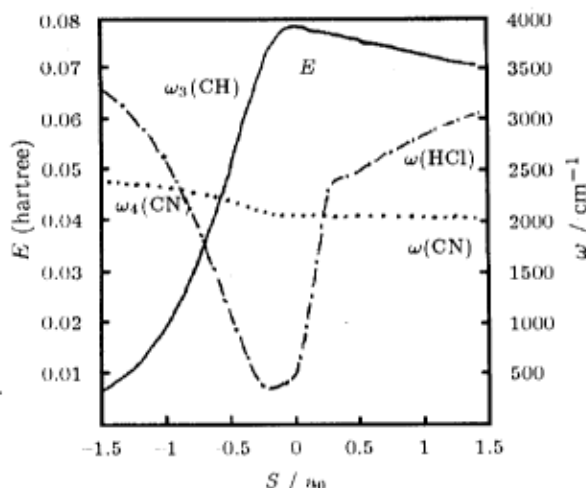


图 1 反应过程中反应势能及振动模对应的频率随反应坐标  $S$  的变化曲线

Fig.1 Plots of potential energy  $E(S)$  and frequencies of normal vibrational modes vs reaction coordinate  $S$

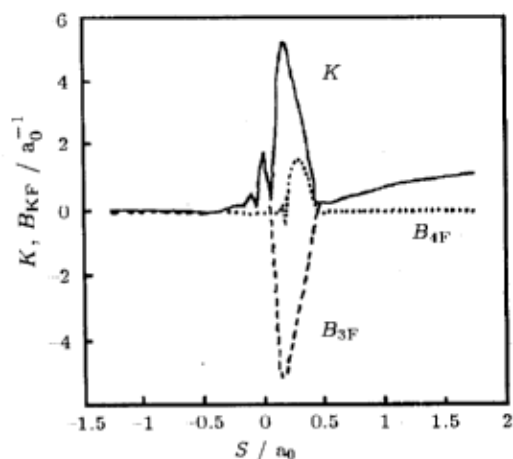


图 2 反应总曲率  $K$  及其对应的投影曲率  $B_{KF}$  随反应坐标  $S$  的变化曲线

Fig.2 Plots of the IRC curvature  $K$  and its projections  $B_{KF}$  vs reaction coordinate  $S$

图 1 给出沿反应途径 IRC 的势能曲线 (假定反应物的势能为零). 从反应物到过渡态, 曲线变化陡急; 从过渡态到产物, 曲线走向平稳. 从图中我们可以看到, 该反应的活化能很高, 所以, 在常温下很难测得反应的速率常数, 且该反应产物能量比反应物能量高, 说明是一个吸热反应, 也和实验一致 [2].

图 1 画出了反应中垂直于 IRC 运动的各简正模所对应的频率 ( $\omega$ ) 随反应坐标  $S$  的变化曲线. 由于该反应是一个线型反应, 则两个弯曲振动与 IRC 之间的耦合常数为零, 在反应中作用不大, 在图中我们略去了两个弯曲振动随  $S$  的变化.

图 2 画出了反应中垂直于 IRC 运动的简正模与 IRC 运动之间的耦合常数 ( $B_{KF}$ ) 及反应总速率  $K^{[3]}(K(S) = [\sum_{K=1}^{F-1} B_{KF}^2(S)]^{1/2})$ . 综合图 1, 在反应过程中, C-H 振动模式的频率变化很大 (在  $S < 0$  时,  $\omega_{CH}$  急剧降低), 且它与 IRC 的耦合 ( $B_{3F}$ ) 也较大, 说明 C-H 键的振动能量在反应中主要用于促进反应向产物方向进行. 而 C-N 键在反应过程中变化很小, 与 IRC 的耦合 ( $B_{4F}$ ) 也很小, 因此这个振动模式对反应的贡献很小.

## 2.2 HCN+Cl→HCl+CN 反应速率常数的计算

根据 Truhlar 等 [4] 的过渡态理论, 在 UMP4/6-311G\*\* 计算所得的势能剖面上, 我们进行了动力学计算. 表 2 列出了不同温度下我们计算所得的速率常数. 其中,  $k^\ddagger$  为传统过渡态理论所得的速率常数,  $k^{CVT}$  是正则变分速率常数,  $k^{CVT/MEPSAG}$  是经过半经典绝热基态隧道效应校正的速率常数,  $k^{CVT/SCSAG}$  是经过小曲率隧道效应校正的速率常数. 由于该体系质量太大, 所以隧道效应校正对反应速率几乎没有影响.

表 2 HCN+Cl→HCl+CN 反应速率常数 ( $k/\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Table 2 Rate constant for reaction HCN+Cl→HCl+CN ( $k/\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$T/K$	$k^\ddagger$	CVT	CVT/MEPSAG	CVT/SCSAG
600	2.93( 17) <sup>a</sup>	2.11( 21)	2.11( 21)	2.11( 21)
800	7.41( 17)	2.27( 19)	2.27( 19)	2.27( 19)
900	4.98( 16)	1.04( 18)	1.04(-18)	1.04( 18)
1000	2.36( 15)	3.42( 18)	3.42(-18)	3.42( 18)

a)  $2.93(-17) = 2.93 \times 10^{-17}$

由于该反应的位垒高, 所以还未见有关该反应速率的实验报导, 我们的理论计算值可供实验工作者参考.

## 2.3 HCN(004,302)+Cl→HCl+CN 反应中产物 CN 振动态分布

统一的半经典微扰和无限级突然近似 (SCP-IOS) 从理论上为计算反应途径上的振动跃迁几率提供了一个可行的方法. 该理论认为, 分子发生碰撞后, 体系从初态  $n_1$  跃迁至末态  $n_2$  的几率 [5] 为

$$P_{n_2 \leftarrow n_1} = |S_{n_2, n_1}(E)|^2 = \prod_{K=1}^{F-1} J_{\Delta n_K} (|\gamma_K|)^2 \quad (2)$$

这里, 碰撞积分

$$\gamma_K = 2 \int_0^\infty dS \sqrt{2[E - V_n(S)]} B_{KF}(S) \sqrt{\frac{2n_K + 1}{\omega_K(S)}} \cos \delta_K(S) \quad (3)$$

$$V_n(S) = V_0(S) + \sum_{K=1}^{F-1} (n_K + \frac{1}{2}) \omega_K(S) \quad (4)$$

$$\delta_K(S) = \int_0^S dS' \frac{\omega_K(S')}{\sqrt{2[E - V_n(S')]} \quad (5)$$

$$n_K = 1/2(n_K^R + n_K^P) \quad (6)$$

$$\Delta n_K = n_2 - n_1 \quad (7)$$

其中,  $J_{\Delta n_K}(X)$  是  $\Delta n_K$  级的贝塞尔函数,  $V_n(S)$  是振动绝热势能,  $\omega_K(S)$  为与 IRC 垂直的第  $K$  个振动模式的振动频率.

根据式 (2), 我们编制了 Fortran 程序, (2) 式中各量的值 ( $V_0(S)$ ,  $B_{KF}(S)$ ,  $\omega_K(S)$ ) 由前面计算的反应途径动态学性质而得 (见图 1. 2). 计算结果列在表 3 中.

表 3 Cl+ HCN 反应产物 CN 振动态分布  
Table 3 CN product state distribution from Cl + HCN

	$n = 0$		$n = 1$		$n = 2$	
	This work	Expt.	This work	Expt.	This work	Expt.
HCN(004)	55%	(56±6)%	31%	(33±5)%	14%	(11±4)%
HCN(302)	44%	(47±8)%	39%	(41±6)%	17%	(12±6)%

计算结果表明, 尽管 CN 键并没有直接参与反应, 但它在反应过程中并不是一个旁观者. 例如, 对 (004) 态, 产物 CN 处于  $n=0,1,2$  的几率分别为 55%、31%、14%; 对 (302) 态, 产物 CN 处于  $n=0,1,2$  的几率分别为 44%、39%、17%. 很明显, CN 键也参与了反应中的传能过程. 从表 3 我们还可以看到, 理论计算值与实验值十分接近.

### 3 结论

(1) 在 UMP4/6-311G\*\* 水平上对 Cl+HCN→HCl+CN 反应机理研究表明, 该反应的反应途径是线型的, 是一个高位垒的吸热反应, 常温下实验上很难测得反应速率. 我们使用过渡态理论和变分过渡态理论计算了反应速率, 可供实验工作者参考.

(2) 使用 Miller 的公式计算在高振动激发态反应中产物振动态分布. 对 Cl 与 HCN(004,302) 反应产物 CN 振动态分布研究表明, 使用此公式计算是可行的.

### 参 考 文 献

- 1 Metz R B, Rfeiffer J M, Crim F F, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 221: 347
- 2 Wagman D D, Evans W H, Parker V B, et. al. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1982, Suppl. 2: 11
- 3 Miller W H, Handy N C, Adams J E. *J. Chem. Phys.*, 1980, 72: 99
- 4 Truhlar D G, Isaacson A D, Skodje R T, Garrett B C. *J. Phy. Chem.*, 1982, 86: 2252; 1983, 87: 4554
- 5 Miller W H, Shenghua Shi. *J. Chem. Phys.*, 1981, 75(5): 2258
- 6 Wagner A F, Bair R A. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1986, 18: 473

- 7 Bowen H J M. in "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", London: Chemical Society, 1965
- 8 Huber K P, Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol.4, New York: Van Nostrand Reinhold, 1979

## Calculation on the Dynamics and Vibrational State Distribution of Product CN for the Reaction Hydrocyanic Acid and Chlorine\*

Zhang Yanjun Li Zonghe<sup>1</sup> Cao Xiaoyan<sup>1</sup>

(National Institute for the Control of Pharmaceutical & Biological Products, Beijing 100050;

<sup>1</sup>Chemistry Department, Beijing Normal University, Beijing 100875)

**Abstract** In this paper, based on *ab initio* methods, the intrinsic reaction coordinate (IRC) of the reaction  $\text{HCN} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{CN}$  is traced at the basis level of UHF/6-311G\*\*. Along the IRC, the dynamical properties of the reaction are investigated. The theoretical rate constants of the conventional transition-state theory and variational transition-state theory are calculated, and they are for experimental reference. The product vibrational state distribution of CN for the reaction  $\text{HCN}(004,302) + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{CN}$  is also calculated by the subroutine which is compiled using vibration transition probability formula based on SCP-IOS theory. The calculated results are in good agreement with experiments.

**Keywords:** Hydrocyanic acid, Product state distribution, *Ab initio*

---

Received 1998-04-06, revised 1998-06-02. Correspondent: Cao Xiaoyan, Department of Biochemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275. \* The Project Supported by NSFC