

原子与双原子分子的碰撞反应^y

丁世良, 孔 涛, 董顺乐

(山东大学理论化学所, 山东 济南 250100)

摘 要: 一个原子与一个同核双原子分子反应碰撞的过渡态构型是线型的, 计算了平衡临界键长的统计分布函数及其平均值、反应活化能和反应速率常数, 理论结果与实验值相符.

关键词: 过渡态; 统计平均; 临界键长

中图分类号: O562.5 文献标识码: A

1 引言

在处理反应碰撞的理论中, 过渡态理论是极其重要的一个, 许多化学反应都靠它来计算. 该理论具有 3 条基本假设:

(1) 当两个反应物(两个分子, 或原子、分子)发生反应碰撞时, 它们先形成一个活化络合物, 它的寿命非常短.

(2) 活化络合物的浓度与反应物的浓度处在平衡状态.

(3) 活化络合物分解为产物的速度小于活化络合物的形成速度.

活化络合物实际上是个亚稳定态, 寿命极短. 由于激光技术的发展, 有些反应过渡态可以由实验观测到, 但一般还是靠理论计算. 该理论的优点是便于和实验比较, 由理论计算的活化能和指数前因子都可直接从实验得到, 而这两个量能够决定反应速率常数.

2 过渡态的构型

本文只涉及过渡态是直线型的反应, 这时的活化络合物是一条直线, 在空间自由转动. 当它们之间的内部吸引与离心力平衡时, 就是瞬间的亚稳态, 即过渡态, 这时的键长称为临界键长. 下面计算临界键长的长度及其分布, 以及反应活化能等.

体系的势能是两个原子之间的势能, 可用 Jones 势表示, 反应体系的势能由两个 Jones 势组成:

$$V(r_1, r_2) = -D_1 \left| \frac{2}{(r_1/r_{10})^6} - \frac{1}{(r_1/r_{10})^{12}} \right| - D_2 \left| \frac{2}{(r_2/r_{20})^6} - \frac{1}{(r_2/r_{20})^{12}} \right|, \quad (1)$$

上式中第一项表示 x 原子与较近的一个 y 原子的势能, 第二项是两个 y 原子间的势能, r_1 和 r_2 分别是 xy 和 yy 原子间的距离, r_{10} 和 r_{20} 分别是分子 xy 和 yy 的平衡键长, D_1 和 D_2 是它们的解离能. 在反应过程中, 体系的键级守恒^[1],

$$1 = e^{-(1/\alpha_1)(r_1-r_{10})} + e^{-(1/\alpha_2)(r_2-r_{20})}, \quad (2)$$

α_1 和 α_2 与成键原子有关, 对于 AB 键 $1/\alpha_{AB} = 1/2 (1/\alpha_A + 1/\alpha_B)$, α_A 和 α_B 为键参数, 如: 氢原子 $\alpha_H = 0.32 \text{ \AA}^{-1}$, 氖原子 $\alpha_D = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$, 氧原子 $\alpha_O = 0.37 \text{ \AA}^{-1}$. 由(2)式得到:

$$r_2 = r_{20} - \alpha_2 \ln[1 - e^{-(1/\alpha_1)(r_1-r_{10})}] = f(r_1), \quad (3)$$

体系的势能只能由一个独立的变数 r_1 ,

$$V(r_1) = -D_1 \left| \frac{2}{(r_1/r_{10})^6} - \frac{1}{(r_1/r_{10})^{12}} \right| - D_2 \left| \frac{2}{(f(r_1)/r_{20})^6} - \frac{1}{(f(r_1)/r_{20})^{12}} \right|. \quad (4)$$

当体系的碰撞进行得很快, 即高能碰撞, 而转动相对较慢时, 可以认为转动被冻结. 这就是所谓的转动突然近似^[2]. 体系的有效势能为

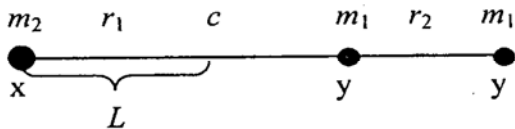
^y 收稿日期: 2002-03-20; 修改日期: 2002-05-09

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目

作者简介: 丁世良(1936-), 男(汉族), 山东济南人, 教授, 博士生导师, 从事分子反应动力学研究.

$$U(r_1) = V(r_1) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I(r_1)}, \quad (5)$$

l 为转动量子数, $I(r_1)$ 是体系关于质心的转动惯量, 对直线型过渡态, 利用平行轴定理, 可得到所需的转动惯量. 如下所示:



质心到 x 原子的距离为 L , 体系对于过 x 原子垂直轴的转动惯量为

$$I_x = m_1 r_1^2 + m_1 (r_1 + r_2)^2, \quad (6)$$

质心对该轴的转动惯量为

$$I_{xc} = (2m_1 + m_2)L^2, \quad I_x = I_c + I_{xc}, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} I_c &= I_x - I_{xc} \\ &= m_1 r_1^2 + m_1 (r_1 + r_2)^2 - (2m_1 + m_2)L^2 \\ &= m_1 [(r_1^2 + (r_1 + r_2)^2)] - \frac{m_1^2 (2r_1 + r_2)^2}{m_2 + 2m_1}, \end{aligned} \quad (8)$$

其中, m_1 和 m_2 分别是 y 原子和 x 原子的质量. 利用(3)式可消去(8)式中的 r_2 , I_c 只是 r_1 的函数. 过渡态临界键长 R_1 满足:

$$\left. \frac{dU}{dr_1} \right|_{R_1} = \left. \frac{dV}{dr_1} \right|_{R_1} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2} \times \frac{\left. \frac{dI}{dr_1} \right|_{R_1}}{I^2(R_1)} = 0, \quad (9)$$

设

$$\left. \frac{dV}{dr_1} \right|_{R_1} = V_{R_1}', \quad \left. \frac{dI}{dr_1} \right|_{R_1} = I_{R_1}'$$

则:

$$l(l+1)\hbar^2 = V_{R_1}' \times \frac{2I^2(R_1)}{I_{R_1}'}, \quad (10)$$

$$(2l+1)\hbar^2 dl = \left| \frac{dV_{R_1}'}{dR_1} \times \frac{2I^2(R_1)}{I_{R_1}'} + \frac{4V_{R_1}' I(R_1) dI(R_1)}{I_{R_1}' dR_1} - \right.$$

$$\left. \frac{2V_{R_1}' I^2(R_1) dI'(R_1)}{I_{R_1}'^2 dR_1} \right| dR_1 = F(R_1) dR_1, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} Q_{R_1} &= \int e^{-U/kt} (2l+1) dl \\ &= \int e^{-[V(R_1) + V_{R_1}' I(R_1)/I_{R_1}'] / kt} \cdot \frac{F(R_1)}{\hbar^2} dR_1, \end{aligned} \quad (12)$$

平均临界键长

$$\bar{R}_1 = \int e^{-U/kt} F(R_1) \frac{R_1}{\hbar^2} dR_1 \frac{1}{Q_{R_1}}, \quad (13)$$

用类似的方法也可求出 \bar{R}_2 . 为了避免方法上的重复和简单起见, 将 \bar{R}_1 代入(3)式, 求出的 r_2 可视为 x 与 y 间的平均临界键长.

3 活化能和指数前因子

已知过渡态的构型, 就可求出其经典配分函数, 分为三部分: 平均配分函数为 $[(2\pi(2M_1 + M_2) \cdot kt) / \hbar^2]^{3/2}$, 转动配分函数为 $(8\pi^2 I(\bar{R}_1) kt) / \hbar^2$, 其中 I 为关于质心的转动惯量. 振动配分函数来自 4 个振动频率的贡献, 其中两个摇摆振动是间并的. 这 4 个振动频率可用文献[1]提供的方法求出过渡态的振动频率.

冻结反应坐标时, 过渡态的配分函数为

$$O^\ddagger = \left| \frac{2\pi(2M_1 + M_2) kt}{\hbar^2} \right|^{3/2} \cdot \frac{8\pi^2 I(\bar{R}_1) kt}{\hbar^2} \sum_{i=1}^4 \frac{e^{-\hbar\nu_i'/2kt}}{1 - e^{-\hbar\nu_i'/kt}}, \quad (14)$$

基态配分函数为

$$\begin{aligned} Q_{基} &= \left| \frac{2\pi M_1 kt}{\hbar^2} \right|^{3/2} \left| \frac{2\pi M_2 kt}{\hbar^2} \right|^{3/2} \cdot \\ &\quad \left| \frac{8\pi^2 I' kt}{2\hbar^2} \right| \frac{e^{-\hbar\nu'/2kt}}{1 - e^{-\hbar\nu'/kt}} Q_E, \end{aligned} \quad (15)$$

式中 I' 是 y_2 分子关于质心的转动惯量, ν' 为 y_2 伸缩振动频率, Q_E 为电子配分函数等于 2, 反应速率常数

$$K = \frac{kt}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_{基}} e^{(V(\bar{R}_1) - V(r_{10})) / kt}, \quad (16)$$

活化能

$$E = RT^2 \frac{\partial \ln k}{\partial T}, \quad (17)$$

指数前因子

$$A = \frac{kt}{h} e^{2\epsilon} e^{\Delta s/R}, \quad (18)$$

熵变

$$\Delta s = R \left. \frac{\partial}{\partial T} \right| T \ln \left. \frac{Q^{\ddagger}}{Q_{基}} \right|. \quad (19)$$

4 应用

我们应用以上理论, 分别对 $F+H_2 \rightarrow FH+H$ 反应、 $O+H_2 \rightarrow OH+H$ 反应和 $H+D_2 \rightarrow HD+D$ 反应进行计算, 使用参数的数值见表 1, 计算得到的平均临界键长、活化能、频率因子见表 2, 3 和表 4.

表 1 计算所用的参数

	H—H	F—H	D—D	D—H	O—H
$D^{[3]}/(kJ \cdot mol^{-1})$	436	565	436	436	465
$W_{\text{伸}}^{[4]}/cm^{-1}$	4 395		$4 395/\sqrt{2}$		
$r_0^{[3]}/\text{\AA}$	0.74	0.916 8	0.74	0.74	0.970 6
$\alpha/\text{\AA}$	0.32	0.374	0.25	0.281	0.343

表 2 计算的 3 个反应的临界键长

$T/(K)$	$F+H_2 \rightarrow FH+H$		$O+H_2 \rightarrow OH+H$		$H+D_2 \rightarrow HD+D$	
	$\bar{R}_1/\text{\AA}$	$R_2/\text{\AA}$	$\bar{R}_1/\text{\AA}$	$R_2/\text{\AA}$	$\bar{R}_1/\text{\AA}$	$R_2/\text{\AA}$
300	1.06	1.088	1.045	1.138	0.985 9	0.871 6
400	1.06	1.088	1.045	1.138	0.985 9	0.871 6
500	1.06	1.088	1.045	1.138	0.985 9	0.871 6
600	1.06	1.088	1.045	1.138	0.985 9	0.871 6
700	1.06	1.088	1.045	1.138	0.985 9	0.871 6
800	1.06	1.088	1.045	1.138	0.985 9	0.871 6
900	1.06	1.088	1.045	1.138	0.985 9	0.871 6
1 000	1.06	1.088	1.045	1.138	0.985 9	0.871 6
1 100	1.06	1.088	1.045	1.138	0.985 9	0.871 6
1 200	1.06	1.088	1.045	1.138	0.985 9	0.871 6
1 300	1.06	1.088	1.045	1.138	0.985 9	0.871 6
1 400	1.06	1.088	1.045	1.138	0.985 9	0.871 6
1 500	1.06	1.088	1.045	1.138	0.985 9	0.871 6
1 600	1.06	1.088	1.045	1.138	0.985 9	0.871 6
1 700	1.06	1.088	1.045	1.138	0.985 9	0.871 6
1 800	1.06	1.088	1.045	1.138	0.985 9	0.871 6

表 3 计算的 3 个反应的活化能 $kJ \cdot mol^{-1}$

$T/(K)$	$F+H_2 \rightarrow FH+H$		$O+H_2 \rightarrow OH+H$	$H+D_2 \rightarrow HD+D$
	cal.		cal.	cal.
300	7.24	7.11 ^[5]	41.4	32.5
400	7.70		42.1	32.8
500	8.37		42.9	33.5
600	9.25		43.9	42.7 ^[6] 34.3
700	10.3		45.0	35.2
800	11.4		46.2	36.2
900	12.6		47.5	37.3 39.3 ^[7]
1 000	13.9		48.7	38.4
1 100	15.2		50.1	39.5
1 200	16.6		51.5	40.7
1 300	18.0		52.8	41.9
1 400	19.4		54.3	43.1
1 500	20.9		55.7	44.4
1 600	22.3		57.2	45.6
1 700	23.8		58.6	46.8
1 800	25.2		60.0	48.0

表 4 计算的 3 个反应的 Arrhenius 参数

$T/(K)$	$F+H_2 \rightarrow FH+H$		$O+H_2 \rightarrow OH+H$	$H+D_2 \rightarrow HD+D$
	cal.		cal.	cal.
300	10.43	11.1 ^[5]	10.43	10.30
400	10.51		10.49	10.37
500	10.60		10.57	10.45
600	10.69		10.65	10.50 ^[6] 10.53
700	10.77		10.73	10.61
800	10.85		10.81	10.68
900	10.93		10.88	10.75 10.7 ^[7]
1 000	11.00		10.95	10.82
1 100	11.07		11.02	10.88
1 200	11.13		11.08	10.93
1 300	11.19		11.13	10.99
1 400	11.24		11.19	11.04
1 500	11.30		11.24	11.08
1 600	11.35		11.29	11.13
1 700	11.39		11.33	11.17
1 800	11.43		11.37	11.21

5 讨论

利用(13)式计算得到的平均临界键长 \bar{R}_1 和 R_2 列入表 2, 可以看到对于 $F + H_2 \rightarrow FH + H$ 和 $O + H_2 \rightarrow OH + H$ 两个反应, 平均临界键长 \bar{R}_1 不随温度变化, 这说明平衡三原子络合物随键长分布相当集中, 类似于 δ 函数, 平均临界键长只比平衡键长 0.74 \AA 长约 0.3 \AA . 在对 $H + D_2 \rightarrow HD + D$ 反应计算中, 认为 D 原子电子波函数与 H 原子一样, D—D 和 H—D 平衡键长与 H—H 平衡键长一样都为 0.74 \AA , 并且也认为它们的力常数没有变化, 只是 D 原子的质量比 H 原子增大 1 倍, 这对振动频率将产生影响. 从表 2

也可以看到这个反应的平均临界键长是随温度变化的, 但变化较小, 约为 $0.0004 \text{ \AA} / 100^\circ\text{K}$, 这个反应的临界键长较小, 只比平衡键长长约 0.25 \AA .

利用(17)和(18)式计算得到的活化能和指数前因子分别列入表 3 和表 4, 并与实验值进行了比较, 可以看到活化能的计算值与实验值偏差不大于 2.09 kJ/mol , 指数前因子的计算结果与实验值符合得也很好. 对于 3 个反应, 活化能均随温度的增加而增加, 每百度增加约 1.26 kJ/mol , 指数前因子也随温度的增加而增加, 增加的趋势很相近.

参 考 文 献:

- [1] Johnston H S, Goldfinger P. Theoretical Interpretation of Reactions Occurring in Photochlorination[J]. J Chem Phys, 1962, **37**: 700.
- [2] 关大任, 易希璋, 丁世良. 用动力学 Lie 代数方法研究 H_2 在 Ni (100) 面离解吸附量子动力学[J]. 中国科学, 2000, **B(5)**: 403.
- [3] 印永嘉等编. 大学化学手册[M]. 济南: 山东科技出版社, 1985, 1 024; 992—994.
- [4] Johnston H S, Parr C. Activation Energies from Bond Energies. I hydrogen Transfer Reactions[J]. J Am Chem Soc, 1963, **85**: 2 544.
- [5] Kondratiev V N. Rate Constants of Gas-phase Reactions[M]. In: Holtschlag L J(trans.), Fristron R M(USNBS) ed. National Technical Information, Service: Springfield, 1972.
- [6] Westenberg A A, deHaas H. Reinvestigation of the Rate Coefficients for $O + H_2$ and $O + CH_4$ [J]. J Chem Phys, 1969, **50**: 2 512.
- [7] Westenberg A A, deHaas H. Atom-molecule Kinetics Using ESR Detection. II Results for $D + H_2 \rightarrow HD + H$ and $H + D_2 \rightarrow HD + D$ [J]. J Chem Phys, 1967, **47**: 1 393.
- [8] 金文正, 汪文川. HCFG-R22 的等效 Stockmayer 势能模型及汽液平衡分子模拟[J]. 化学学报, 2000, **58**: 60.

Reaction Collision of Atom and Diatomic Molecule*

DING Shi-liang, KONG Tao, DONG Shu-rle

(Institute of Theoretical Chemistry College of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: The transition state constructions of the atom-diatom molecule reaction collision are linear or non-linear shapes. In the present paper, only linear constructions are considered. The statistical distribution function and the mean values of critical bond length, reaction energy and so on have been calculated. The theoretical results agree well with the experimental ones.

Key words: transition state; statistical average; critical bond length

* Foundation item: National Natural Science Foundation of China