



化学实验

H₃ 反应势能面的构建——计算化学实验设计*

袁汝明** 傅钢 韩国彬

(厦门大学化学化工学院 福建厦门 361005)

摘要 介绍一个针对高年级本科生的物理化学探索性实验。通过计算化学手段构建 H₃ 反应势能面,使学生初步掌握 Gaussian03 W、Gaussview5.0 和 Origin 软件的使用,深入理解反应过渡态理论,并进一步了解目前势能面的研究动态。

关键词 势能面 过渡态 计算化学实验

势能面是化学动力学研究的一个基本概念,是认识微观反应机理的重要途径,同时又是沟通理论和实验之间的桥梁。对势能面的构筑以及对势能面上的反应途径和关键点的研究是物理化学中的热点问题。在大部分物理化学教科书中,通常只是简要说明势能面能够通过量子力学的计算得到^[1],并直接给出了 A + BC → AB + C 反应势能面的示意图。在实际教学过程中,很多学生觉得势能面概念太抽象,不好理解。为了使学生对势能面以及过渡态理论建立直观、立体的影像,本文设计了一个面向高年级本科生的物理化学探索性实验——应用 Gaussian03 W 软件研究 H₃ 反应(H + H—H → H—H + H)的势能面。据我们所知,同类实验在国内高校中还未见开设。

教学内容包含基本原理的讲解,Gaussian03 W、Gaussview5.0、Origin 等软件的使用,实际的上机操作,以及数据处理和分析,问题思考等。

1 基本原理

简单地讲,势能面就是把分子的能量表示为几何坐标的函数。值得一提的是,根据量子力学原理,势能面并不是理所当然的,而是建立在波恩-奥普海默(Born-Oppenheimer)近似的基础上,即将原子核运动与电子运动分开处理。对于 N 原子反应体系,体系的能量 E 是 3N - 6(非线性分子)或 3N - 5 个(线形分子)内坐标的函数,可写为^[2]:

$$E = f(R_1, R_2, \dots, R_{3N-6 \text{ or } 3N-5}) \quad (1)$$

若用几何图形表示该函数,其图像为 3N - 6 或 3N - 5 维空间的超曲面,即势能面^[2]。对于 3 原子相互作用体系,变量数为 3N - 6 = 3,通常用两个核间距 R_{AB}、R_{BC} 以及其夹角 θ 作为变量,此时能量函数可表示为:

$$E = f(R_{AB}, R_{BC}, \theta) \quad (2)$$

由式(2)得到的势能面为四维空间曲面,故难以直观地画出其图形。如果固定其中一个变量(常固定夹角 θ),此时体系只剩两个独立变量 R_{AB} 和 R_{BC},能量函数可简化为:

$$E = f(R_{AB}, R_{BC}) \quad (3)$$

以 E 为纵坐标, R_{AB}、R_{BC} 为平面上的两个坐标,则得到一个三维曲面。这种曲面很像起伏的山峦,也有山峰、山谷和洼地。分子体系的势能面可以决定分子的诸多性质。分子的稳态,如反应物和产物,对应

* 基金资助:国家基础科学人才培养基金项目(J1030415)

©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

** 通讯联系人, E-mail: yuanrm@163.com

于势能面上的极小点;而反应过渡态对应于连接极小点的山谷中的最高点,即势能面上的一级鞍点。当过渡态确定后,根据它和稳态的能量差以及断面的形状可以计算反应速率。还可以将极小点附近的势能面简化为二维,在谐振子近似下计算体系的振动频率和零点能。

势能面函数一般无解析的形式,但可通过量子化学方法计算出给定结构的能量,并通过相应的软件(如 Gaussview 或 Origin 等)绘制出来。常见的计算方法有半经验方法(AM1,PM3),HF 方法,密度泛函方法(如 B3LYP),后自洽场方法(如 CCSD,MPn 系列,QCISD 等)。需要注意的是,各种计算方法实际上都或多或少引入了近似,因此它们所描述的势能面也有一定的差异。

2 软硬件设备

计算软件: Gaussian03W(并行版)^[3],收费软件,厦门大学授权。

作图软件: Gaussview5.0^[4],收费软件,厦门大学授权; Origin6.0 以上版本或 Excel。

计算硬件: PC 服务器(本文使用的是双路四核 xeon5345 服务器)。

3 上机部分

3.1 计算内容

采用 Gaussian03W 中的 QCISD(T) 方法,结合 6-311++G(2d,2p) 基组,计算 H₃ 反应势能面。

① 共线碰撞的势能面($\theta = 180^\circ$) R_{AB} 和 R_{BC} 的初始长度设为 0.58 Å,步数为 20,步长为 0.09 Å,共计算 441 个点(21 × 21)。输入文件(通常以 gif 或 com 为后缀名)和说明如下^[5]:

```
% nproc = 8 //并行 CPU 数
% chk = h3.chk //checkpoint 文件
# QCISD(T) /6-311++G(2d,2p) scan //任务类型
//空白行
H + H2 -> H2 + H PES Scan //文件说明项
//空白行
0 2 //电荷 自旋多重度
H //H3 体系内坐标
X 1 1.0 //质原子,常用于构建共线体系的内坐标
H 1 RAB 2 90.0
H 1 RBC 2 90.0 3 180.0
RAB 0.58 20 0.09 //键参数 初始键长 扫描步数 扫描步长
RBC 0.58 20 0.09
```

② 计算 $\theta = 180^\circ$,扫描 $R_{AB} = R_{BC}$ 时的能量变化,初始长度设为 0.88 Å,步数为 90,步长为 0.002 Å。输入文件略。

③ 改变①中的键角,分别设 $\theta = 150^\circ, 120^\circ, 90^\circ$,可和①同时进行。建议可将每个实验组分成 4 个小组,考察不同键角下势能面变化(输入文件略)。

④ 计算反应物(产物)能量,对比不同计算方法预测的反应能垒 E_b 。

3.2 结果输出

用文本编辑器打开 Gaussian 输出程序(通常以 log 或 out 为后缀名),就可得到势能面扫描的结果($\theta = 180^\circ$)。截取其中的部分数据列于表 1。

表1 势能面扫描的数据结果(部分)*

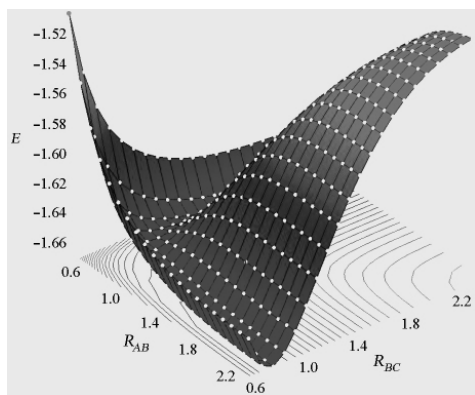
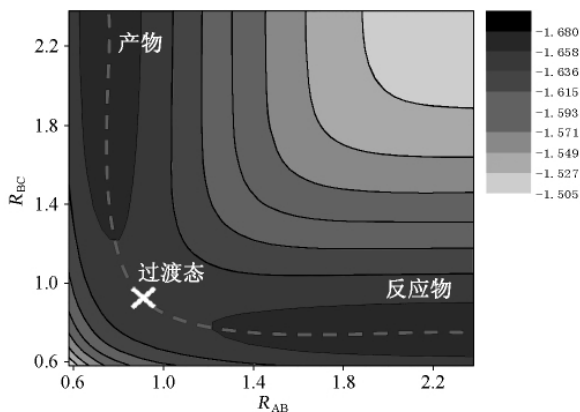
N	R_{AB}	R_{BC}	SCF	MP2	MP3	QCISD	QCISD(T)
1	0.58	0.58	-3814.98	-3923.1	-3942.54	-3947.81	-3948.84
2	0.67	0.58	-3928.93	-4035.16	-4054.78	-4060.63	-4061.62
3	0.76	0.58	-4000.90	-4104.43	-4123.97	-4130.27	-4131.24
4	0.85	0.58	-4049.58	-4149.94	-4169.17	-4175.72	-4176.62
...
440	2.29	2.38	-3940.34	-3944.01	-3945.22	-3960.82	-3961.11
441	2.38	2.38	-3939.24	-3942.41	-3943.43	-3956.86	-3957.12

* 其中体系能量单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

值得一提的是,采用 QCISD(T) 方法计算时, Gaussian03W 还可以同时输出 HF(即 SCF)、MP2、MP3 和 QCISD 的能量。因此,我们还可以方便地比较不同计算方法描述的势能面之间的差异。

3.3 数据处理

① 在 GaussView5.0 中,用 File→Open 命令打开输出文件,用 Result→Scan 命令打开一个绘有 3D 势能面的新窗口(图1)。在 GaussView5.0 下,按鼠标左键可以旋转图形,可以从各个角度观察 H_3 势能面;按 Shift + 鼠标左键可平移图形;滚动鼠标滚轮可以缩放图形,方便观察特定区域。

图1 H_3 体系($H + H_2 \rightarrow H_2 + H(\theta = 180^\circ)$)的势能面图2 H_3 体系($\theta = 180^\circ$)的势能等高图

② 为了得到更平滑的势能面,可用 Origin 程序中非线性内插的方法。将数据增加至 50×50 , 绘制不同 H_3 体系的势能等高图(图2)。由图2可见,反应物和产物分别位于图中的右下角和左上角;连接反应物,过渡态和产物的山谷就是反应路径(虚线所示);反应路径中的最高点为反应的过渡态。

③ 根据势能面的对称性,对过渡态附近的区域进行重点构筑,见计算内容②。根据定义,反应路径上的最高点能量和反应物能量之差,即反应能垒 E_b ,列入表2,并对比不同 θ 下能垒的高低。

表2 不同 θ 下反应能垒

$\theta / ^\circ$	$R_{AB(BC)} / \text{\AA}$	$E_b / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\theta / ^\circ$	$R_{AB(BC)} / \text{\AA}$	$E_b / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
90	0.986	130.4	150	0.934	49.7
120	0.952	72.7	180	0.928	43.5

由表 2 可见 θ 越小, 活化络合物中 $R_{AB(BC)}$ 的键长越长, H_3 反应所需克服的反应能垒也越高。因此, H 原子进攻的最有利方式是共线碰撞。

3.4 问题思考

① 势能面扫描得到的活化能垒是否可以直接和实验活化能进行比较? (提示: 还需考虑零点校正和温度校正。)

② 不同理论方法(如 HF, MP2, QCISD 和 QCISD(T) 等) 计算得到的活化能垒是否相同? (提示: 不同。各种计算方法均引入了近似, 通常认为后自洽场方法所描述的势能面较为合理。)

③ 研究反应的势能面是计算化学的核心问题。能否结合近年来的研究进展, 举一个或几个例子谈谈势能面在预测反应机理中的作用, 以小论文的形式提交。

4 时间安排

本实验是为大三下学期或大四上学期学生所设计的物理化学探索性实验, 需用时两天。具体的实验安排见表 3。在教学过程中, 我们对于各种计算方法的细节不作过多的讲解, 而注重培养学生的兴趣, 即如何应用成熟的计算化学软件去探索一个具体的反应过程。

表 3 实验安排

单元	具体内容	学时
1	基本原理讲解	2
2	了解相关软件的安装和使用方法, 并编写输入文件	4
3	Gaussian03W 运行作业	
4	数据处理与分析, 文献查阅	6

通过上机练习和数据分析, 可以得到不同 θ 角的 H_3 反应势能面, 并可通过 Gausview 程序进行 360° 全方位观察, 有利于学生对过渡态理论的理解和掌握。此外, 学生还可以熟悉各种计算相关的应用程序, 如量子化学程序包(Gaussian03), 图形界面分子构建工具(GaussView5.0) 以及数据处理程序(Origin) 等。这种密切结合物理化学教学的计算机实验设计, 不仅可以使前沿的科研手段融入教学中, 提高教学内容的创新性, 而且有助于学生将物理化学的基本概念运用到科学研究中。

参 考 文 献

- [1] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 1990
- [2] 夏少武. 活化能及其计算. 北京: 高等教育出版社, 1993
- [3] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B *et al.* Gaussian03W, Rev. E01. Wallingford CT: Gaussian Inc 2004
- [4] Gausview 5.0. Wallingford CT: Gaussian Inc 2008
- [5] Frisch AE, Frisch M J, Trucks G W. Gaussian03 User's Reference. Wallingford CT: Gaussian Inc 2003