

化学

$\text{Si}_2\text{H}_4^+ \longrightarrow \text{Si}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2$ 小分子 反应的理论研究

刘存海 张 勇 梁承红 邢红宏 柳 叶

(海军航空工程学院理化实验中心,烟台 264001)

摘 要 在 UHF/6-31G(d) 水平上,优化了 $\text{Si}_2\text{H}_4^+ \longrightarrow \text{Si}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2$ 小分子反应的反应物、产物及其过渡态的几何构型。同时用高斯计算程序,得到了该反应的内禀反应坐标(IRC),从而确定了反应的具体路径,并得到了该反应的活化能。最后运用 Mulliken 电荷分布的方法确定了反应物和产物中的电荷分布特点。

关键词 过渡态 虚频 活化能

中图分类号 O641.4; **文献标志码** A

过渡态理论(活化络合物理论)以量子力学对反应过程中的能量变化的研究为依据,认为从反应物到生成物之间形成了势能比反应物和生成物的位能都高的活化络合物,这种状态极不稳定,可以分解为原始的反应物,也可以分解生成产物;活化络合物所处的状态叫过渡态^[1]。本文运用 Gaussian 03W 理论计算的方法对 $\text{Si}_2\text{H}_4^+ \longrightarrow \text{Si}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2$ 反应过程进行了探讨,通过对 IRC^[2,4] (intrinsic reaction coordinate) 反应路径及电荷分布进行的解析,确立了反应活化能和离子电荷的定域位置。

1 研究方法

本文计算是利用 Gaussian 03W 程序完成的。首先猜测了反应的中间过渡态的几何构型。在 UHF/6-31G(d) 方法水平上优化得到了过渡态几何构型。然后运用相同的方法从过渡态的唯一虚振动模式的正、负方向出发,对反应进行 IRC 解析。文中的频率计算采用 UHF/6-31G(d) 方法,能量计算是在 B3LYP^[5,7]/6-31++G(d) 水平上进行地,零点能和频率计算分别采用 0.913 5 和 0.892 9 的修正因子进行校正。

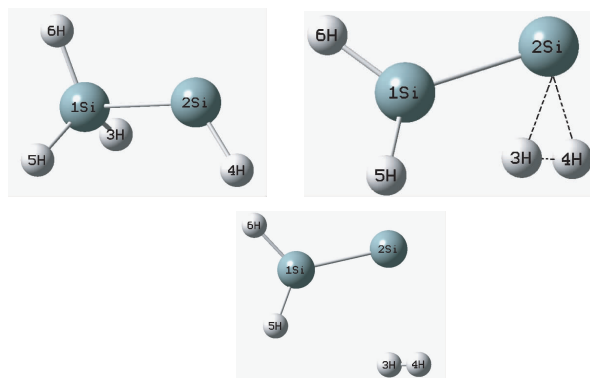


图1 反应物、产物及中间过渡态的几何构型

2 结果与讨论

2.1 反应过程解析

图1给出可优化得到的反应物、产物及中间过渡态的几何构型。反应物结构分子式为 $(\text{SiH}_3-\text{SiH})^+$, 生成物的结构为 $(\text{SiH}_2-\text{Si})^+$ 和 H_2 , 组成 $(\text{SiH}_2-\text{Si})^+$ 离子的各原子在同一平面内, 而 3H 和 4H 结合成氢气分子。通过理论计算得到了该小分子反应的中间过渡态(如图 1b 所示), 通过频率分析发现该过渡态具有唯一的虚振动频率 (-149 cm^{-1}) , 说明此过渡态是真实的, 其振动模式如图 2 所示, 振动主要是由形成氢气分子的两个氢原子的振动造成地。

2011年8月31日收到

第一作者简介:刘存海(1980—),男,硕士,研究方向:激光多光子电离质谱和光谱。E-mail:cunhai1118@163.com。

表 1 反应物、产物和中间过渡态的结构参数

反应物	结构参数	产物	结构参数	过渡态	结构参数
1Si - 2Si	2. 429	1Si - 2Si	2. 332	1Si - 2Si	2. 299
1Si - 3H	1. 464	2Si - 3H	2. 776	2Si - 3H	1. 773
2Si - 4H	1. 475	2Si - 4H	2. 857	2Si - 4H	1. 742
1Si - 5H	1. 464	1Si - 5H	1. 461	1Si - 5H	122. 539
1Si - 6H	1. 459	1Si - 6H	1. 462	1Si - 6H	1. 46
∠3H - 2Si - 1Si	101. 42	∠3H - 2Si - 1Si	78. 53	∠3H - 2Si - 1Si	64. 7
∠4H - 2Si - 1Si	121. 76	∠4H - 2Si - 1Si	91. 37	∠4H - 2Si - 1Si	86. 77
∠5H - 1Si - 2Si	102. 16	∠5H - 1Si - 2Si	124. 36	∠5H - 1Si - 2Si	122. 53
∠6H - 1Si - 2Si	104. 91	∠6H - 1Si - 2Si	120. 29	∠6H - 1Si - 2Si	121. 52
∠6H - 1Si - 2Si - 4H	174. 52	∠6H - 1Si - 2Si - 4H	- 170. 57	∠6H - 1Si - 2Si - 4H	- 147. 91
∠5H - 1Si - 2Si - 4H	53. 76	∠5H - 1Si - 2Si - 4H	10. 66	∠5H - 1Si - 2Si - 4H	39. 53
∠4H - 2Si - 1Si - 3H	- 65. 13	∠4H - 2Si - 1Si - 3H	- 7. 52	∠4H - 2Si - 1Si - 3H	- 12. 98

通过分析我们发现 $\text{Si}_2\text{H}_4^+ \longrightarrow \text{Si}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2$ 小分子反应主要是连接在 1Si 上的 3H 和连接在 2Si 上的 4H 逐渐脱离原来的 Si 原子,然后以相互弱作用力的作用下与 2Si 原子结合,形成一种活化络合物,3H 和 4H 逐渐远离原来的骨架分子形成氢气分子。反应中反应物、生成物及中间过渡态的构型参数变化见表 1。分析发现反应前后与 1Si 连接的 5H 和 6H 原子所形成的键长基本没有变化。反应中由于 1Si 和 2Si 原子上 3H 和 4H 的缺失,致使反应产物中各个键角变大,两个 Si 原子之间的间距变小。

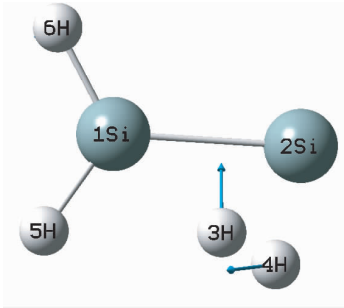


图 2 过渡态的振动模式

2.2 活化能计算

我们运用 IRC 解析对 $\text{Si}_2\text{H}_4^+ \longrightarrow \text{Si}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2$ 小分子反应过程进行了分析,发现计算得到的过渡态能正确连接反应物及产物,图 3 为计算得到的反应

势能曲线。为了进一步了确定该小分子反应的条件,计算得到了正向、逆向反应活化能。表 2 列出了正向和逆向反应的反应活化能,分析发现由反应物得到生成物须克服 120 976. 18 J/mol (28. 9 kcal/mol) 的势垒高度,而此反应的逆过程须克服 22 185. 943 J/mol(5. 3 kcal/mol)的能量。可见,由逆反应过程要比正反应的过程容易的进行。

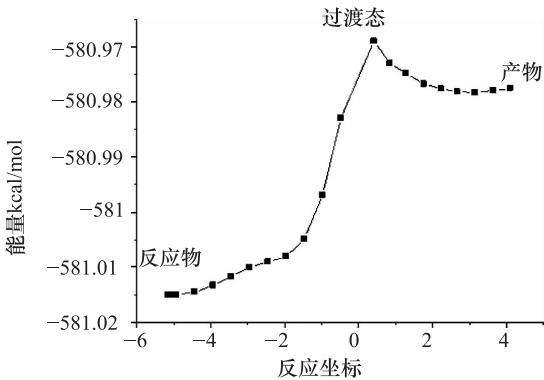


图 3 反应势能曲线

表 2 反应物、过渡态和产物的能量,以及异构化活化能

构型	总能量/Hartree	活化能/(J · mol ⁻¹)
Si ₂ H ₄ ⁺	- 581. 015 04	120 976. 18 (正向)
Si ₂ H ₃ ⁺ ... 2H	- 580. 968 89	22 185. 943 (逆向)
SiH ₂ ⁺ + H ₂	- 580. 977 48	

表 3 Si ₂ H ₄ ⁺ 、Si ₂ H ₂ ⁺ 离子的 Mulliken 电荷分布			
反应物 Mulliken 电荷分布		产物 Mulliken 电荷分布	
Si1	0.195 764	Si1	0.212 841
Si2	0.596 705	Si2	0.49 232
H3	0.018 785	H3	0.059 956
H4	0.039 504	H4	0.091 898
H5	0.069 617	H5	0.070 368
H6	0.079 625	H6	0.072 617

2.3 正电荷定域分布

为了进一步了解反应前后,反应物和生成物中正电荷的定域位置,我们对反应物和产物 Mulliken 电荷分布做了分析。表 3 中给出了计算得到的反应物、产物分子中各原子的 Mulliken 电荷分布。从反应物和产物的电荷分布可以看出,2Si 上的电荷分布远大于其它原子,因此认为 Si₂H₄⁺ 离子中的电荷主要定域在 2Si 原子上。

3 总结

通过对 Si₂H₄⁺→Si₂H₂⁺+H₂ 小分子反应进行了研究,发现反应中主要发生了 3H 和 4H 的迁移重组。利用 IRC 解析对该反应的反应过程进行了确

认,并得到了反应的正向、逆向反应活化能分别为 28.9cal/mol 和 5.3kcal/mol,即逆反应过程更容易进行。最后通过对反应前后反应物和产物中各原子上的 Mulliken 电荷分布规律的研究,发现反应物和产物中的正电荷定域的 2Si 原子上。

参 考 文 献

1 杨恩翠,郝金库,王保伟,等. 甲烷等离子体偶联合成碳二炔反应过渡态和反应途径的理论研究. 天津师范大学学报(自然科学版),2002;1: 2—6

2 Tachibana A, Fukui k. Differential geometry of chemically reacting systems . Theore Chim Acta, 1978;49:321—347

3 刘 祥,张千峰. 环庚烷正离子重排反应的从头算研究. 结构化学,2004;23(10):1205—1209

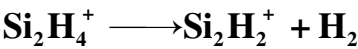
4 王文亮,王渭娜,罗 琼,等. H3PO—H2POH 异构化反应的动力学直接研究. 高等学校化学学报,2005;26(2): 299—303

5 Lee C, Yang W T, Parr R G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys Rev,1988;B37(2):785—789

6 Becke D A. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys Rev, 1988;A38 (6):3098—3102

7 Miehlich B, Savin A,Stoll H, *et al.* Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. Chem Phys Lett, 1989;157(3):200—206

Theoretical Study on the Reaction of Small Molecule



LIU Cun-hai,ZHANG Yong,LIANG Cheng-hong,XING Hong-hong,LIU Ye

(Chemistry and Physics Center Laboratory, Naval Aeronautical and Astronautical University, Yantai 264001,P. R. China)

[Abstract] The structures of reactant, product and transition state of Si₂H₄⁺→Si₂H₂⁺+H₂ are gained using the method of UHF/6-31G(d). With the Gaussian 03W, the intrinsic reaction coordinate is got, and determine the specific reaction path and activation energy. At last the distributing characters of charges in reactant and product is determined by analyzing the distribution of Mulliken charge.

[Key words] transition state imaginary frequency activation energy