

過渡態計算以及化學反應

(1) 動力學簡介

前一章所提到的熱力學函數 H, G 等的計算用途很廣，但只能提供原子或分子在不同狀態或不同化合物間的能量差異以及化學反應的方向。然而，在很多時候我們也會希望知道化學變化發生的速度，也就是所謂的動力學性質。在理論上，動力學性質通常遠較熱力學性質難以準確求得，原因大致上可分為二部分；首先，動力學性質的計算需要更廣泛的位能曲面 (potential energy surface, PES) 資料，特別是包括一些分子鍵結的情形比較特殊的高能量區域，而這些區域以現有的量化的理論並不容易達到和穩定結構區域一樣的準確度；其次，就算有了準確的 PES，化學反應是一個系統中所有的自由度都隨時間變化 (time dependent) 非常複雜的問題，除了最簡單的系統外，直接以量子力學來處理幾乎是不可能來做到的，我們一定需要做出許多簡化與假設，才可能得到有意義的結果。常用的動力學 (dynamics) 理論方法包括 quantum scattering, molecular dynamics, collision theory 等等。本章中要介紹的方法是其中最簡單的一種，但也是在一般化學動力學研究中應用範圍最廣的一種，稱為過渡態理論 (transition state theory, TST)。

過渡態理論的發展可以追溯到 1930 年代 Eyring 等物理化學家，基本上重點是一個化學反應的速度可以看成是被一個反應瓶頸所限制，這個瓶頸在位能曲面上對應的分子結構稱為反應過渡態 (transition state)，過渡態與反應物之間的能量差稱為反應能量障礙 (barrier height)；若反應物有足夠的能量與適當的位相 (orientation) 到達過渡態，則反應就會發生，反之則無法進行反應。在繼續介紹 TST 理論之前，先讓我們複習一下什麼是化學反應速率與速率常數。

首先考慮下面這個單分子的熱化學反應：



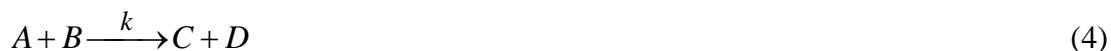
由基本的化學變量學 (chemical kinetics) 我們知道 (忽略逆反應)：

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A] \quad (2)$$

此方程式的解是：

$$[A]_t = A_0 e^{-kt} \quad (3)$$

其中 A_0 是 A 的起始濃度， $[A]_t$ 是 A 在時間 t 的濃度。再以一個簡單的雙分子的熱化學反應而言：



$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k[A]^2 \quad (5)$$

此方程式的解是：

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{A_0} = kt \quad (6)$$

在 (1)–(6) 式中， k 為所謂的“速率常數”，常數的意義在於 k 不隨 A, B, C, D 的濃度不同而改變，但 k 通常是明顯的溫度函數，可以由實驗測量，但其值的大小以及隨溫度變化的關係必須由理論的角度去推導與解釋。另外由 (2) 和 (5) 我們可以看出，單分子反應與雙分子反應之速率常數單位是不一樣的。前面談到的 Transition State Theory 就是一種以簡單的統計熱力學方法去計算 k 值的一種動力學理論。

(2) 過渡態理論

過渡態理論的基本假設是：反應過渡態是由反應物到產物間最低能量路徑上的最高點，也是反應的瓶頸；由反應物出發，在反應路徑的方向上一旦越過了過渡態，反應就會進行至產物。對於能障很高很寬的反應而言，這些假設大致上是正確的。從古典統計力學的角度，這其實也可以看成是反應過渡態與反應物之間達到一種虛擬平衡 (quasi-equilibrium) 的狀態，由此我們可以推出：

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger(T)}{q_R(T)} e^{-\Delta V^\ddagger / k_B T} \quad (7)$$

其中 k_B 是波茲曼常數， T 是絕對溫度， q^\ddagger 是過渡態的 partition function per unit volume， q_R 是反應物的 partition function per unit volume， ΔV^\ddagger 則是反應能量障礙。讓我們先來看一下(7)式中的單位， $k_B T/h$ 的單位是頻率，partition function 中每一個分子的單位是體積⁻¹，exponential 項沒有單位，因此對單分子反應而言，(7) 式計算出的單位是時間

分之一，對雙分子反應而言，因為 q_R 是二個反應物分子的 partition function 之乘積，因此計算出的速率常數單位是 (體積)(時間⁻¹) per molecule，這些單位與 (2)、(5) 式中的 k 是一致的。氣態單分子反應常用的單位是 sec^{-1} ，而雙分子反應是 $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ，在溶液中，雙分子反應速率常數則常使用 $\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$ 。從虛擬平衡的觀點 (7) 式也可以寫成是：

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} K^{\circ\ddagger} K_c^{\ddagger} = \frac{k_B T}{h} K^{\circ\ddagger} e^{-\Delta G^{\circ\ddagger} / RT} \quad (8)$$

其中 K_c^{\ddagger} 是上述虛擬平衡中相對於標準狀態的無單位 (unitless) 平衡常數， $K^{\circ\ddagger}$ 是指原本虛擬平衡常數的單位。在單分子反應時 $K^{\circ\ddagger}$ 是沒單位的，可以省略，但記得在雙分子反應時 $K^{\circ\ddagger}$ 的單位是指在標準狀態濃度的倒數，在氣態下通常是指 $(V/n = V_m)$ 。 $\Delta G^{\circ\ddagger}$ 是指在標準狀態下反應的自由能障礙，此值通常和單分子反應的能量障礙接近，但會遠較雙分子反應的能量障礙高，因為從反應物到過渡態，亂度明顯變小。

(3) Isomerization of Hydrogen cyanide

有了上述的理論背景，我們可以利用量子化學計算來估計化學反應的速率常數。首先我們來看一個非常簡單的系統：



我們使用 MP2/6-31+G(d,p) 計算方法得到：

$$E(\text{HCN}) = -93.17212 \text{ h}$$

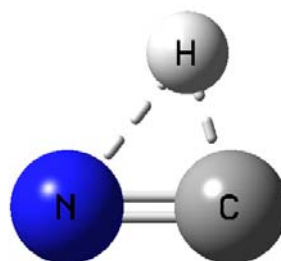
$$E(\text{CNH}) = -93.14306 \text{ h}$$

因此， $\Delta E_{rxn} = -0.02906 \text{ h} = -18.2 \text{ kcal/mol}$ ，HCN 遠較 CNH 穩定。接下來我們嘗試計算過渡態：

```
%mem=200MW
%NProcShared=4
#MP2/6-31+G** OPT(CalcFC, TS, Noeigentest) FREQ
```

```
HCN-->CNH TS
```

```
0 1
H
C, 1, RCH
N, 2, RCN, 1, AHCN
Variables:
RCH=1. 17
RCN=1. 20
AHCN=74. 0
```



在 route section 中 OPT(CalcFC,TS,Noeigentest) 代表在尋找 TS 之前先求力常數 (force constants)，這通常是在計算 TS 結構時必要的步驟。Noeigentest 告訴程式不要因為估計出之 eigenvalue 的符號或數目不對而過早放棄。TS 的起始結構的決定通常必須由對反應中原子的移動的了解去估計，在這裏我們使用一個三角形的結構，並增加 HCN 中的 C-H 鍵長。計算結果是：

Final structure in terms of initial Z-matrix:

```
H
C, 1, RCH
N, 2, RCN, 1, AHCN
  Variables:
RCH=1.16735021
RCN=1.1965236
AHCN=74.08555607
```

	1			2			3			
	A'			A'			A'			
Frequencies	--	-1294.9335			2102.3079			2780.2898		
Red. masses	--	1.1698			11.4434			1.0619		
Frc consts	--	1.1557			29.7987			4.8363		
IR Inten	--	205.5094			3.4266			202.2854		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
1 1	-0.14	0.98	0.00	0.02	0.35	0.00	0.99	0.09	0.00	
2 6	-0.07	-0.06	0.00	-0.03	0.70	0.00	-0.07	-0.01	0.00	
3 7	0.07	-0.02	0.00	0.02	-0.62	0.00	-0.01	0.00	0.00	

$E(\text{TS}) = -93.08701 \text{ h}$

我們看到果然只有一個虛頻 (mode 1)，而且是代表著氫原子的移動。計算所得之能量障礙 (Born-Oppenheimer energy) 為：

$$\Delta V^\ddagger = -93.08701 \text{ h} - (-93.14306 \text{ h}) = 0.05605 \text{ h} = 35.17 \text{ kcal/mol}$$

為求得 TST 速率常數，我們需要 Gibbs free energy 的計算結果，從 TS 的 output file 我們看到：

```
Zero-point vibrational energy      6.98002 (Kcal/Mol)
Sum of electronic and thermal Free Energies=      93.09690
```

從 CNH 的 output file 我們看到：

```
Zero-point vibrational energy      9.78606 (Kcal/Mol)
Sum of electronic and thermal Free Energies=      93.14699
```

從 CNH 到 TS，ZPE 下降了 2.8 kcal/mol，因為 N-H 已明顯斷裂但 C-H 尚未完全形成。由以上能量 $\Delta G^{\ddagger} = 0.05009 \text{ h} = 31.43 \text{ kcal/mol}$ ，與加了 ZPE 的能量障礙差別不大。由 (8) 式我們得到在 298.15 K：

$$k(298.15 \text{ K}) = (1.380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \div 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times \text{Exp}[-(31.43 \text{ kcal/mol} \times 4184 \text{ J/kcal}) \div (8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K})] \\ = 5.69 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

通常這種計算最大的誤差來源並不是 TST 的假設，而是能量障礙的不準度，使用更高階的理論做單點計算來校正 ΔV^{\ddagger} 可以將速率常數的誤差大幅降低。比如說使用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 做單點能量計算得到的結果是：

$$\text{CNH: CCSD(T)} = -93.25728; \quad \text{TS: CCSD(T)} = -93.20562;$$

$$\Delta V^{\ddagger} = 32.42 \text{ kcal/mol}$$

較 MP2/6-31+G(d,p) 值降低了 2.74 cal/mol，因此我們若將前面得到的 ΔG^{\ddagger} 降低 2.74 kcal/mol 成爲 28.69 kcal/mol，則依此算出之速率常數爲：

$$k(298.15 \text{ K}) = (1.380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \div 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times \text{Exp}[-(28.69 \text{ kcal/mol} \times 4184 \text{ J/kcal}) \div (8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K})] \\ = 5.80 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

比起直接用 MP2/6-31+G(d,p) 的值升高了 100 倍！像這種高能障的反應，速率常數對溫度非常敏感，比如說在上例中，溫度若升至 400 K，所得到的速率常數爲 $1.76 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ，較 300 K 的值增加了約 30 萬倍。

(4) 穿隧效應

量子力學中的穿隧效應 (tunneling effects) 在能障高但寬度很窄的反應中，特別是在氫原子轉移的反應，在低溫下會有很大的貢獻，常常會將反應速率常數增加好幾個數量級。這是指反應系統就算沒有足夠的能量越過能量障礙，但由於粒子的波動性質，仍然會有機率通過高能量區域而到達產物。至機率通常不大，但如果能障很高，越過能障的機率有可能也是非常小，此時穿隧效應就會變得很重要。多維空間的穿隧效應處理非常複雜，在此先省略不談，我們僅介紹一個簡單的 (但不大準確) 的 Wigner tunneling approximation:

我們假設在溫度 T 下穿隧效應可以將 TST 速率常數增加一個固定的倍數 κ ：

$$k_{\text{tunneling}}(T) = \kappa(T) k^{\text{TST}}(T) \tag{9}$$

$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{\hbar \omega^\ddagger}{kT} \right)^2 \quad (10)$$

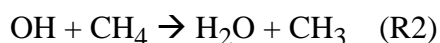
比如說在上例中， $\omega^\ddagger = 1295 \text{ i cm}^{-1}$ ，

$$\begin{aligned} \kappa(298.15 \text{ K}) &= 1 + [6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 1295 \times 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \div \\ &\quad (1.380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298.15 \text{ K})]^2 \div 24 \\ &= 2.6 \end{aligned}$$

這代表 Wigner tunneling 方法估計在 298.15 K 時，穿隧效應會將速率常數增加了約 2 倍，這應該還算是一個合理的估計。由 (10) 式也可以看出， κ 對溫度也是非常敏感，更低溫下， κ 會顯著增加。

(5) Hydrogen Abstraction of Methan by the Hydroxyl Radical

接下來我們再看一個雙分子反應的例子：



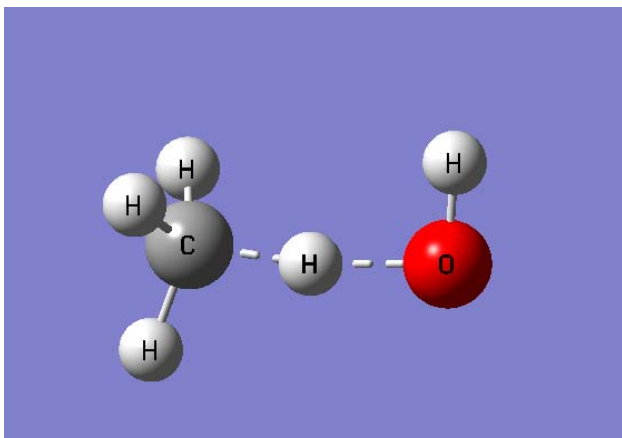
這個反應在大氣化學裡非常重要，甲烷是大氣中重要的溫室效應氣體，主要由地表生物產生，或由天然氣外洩而來，氫氧基是大氣中的清道夫，其來源主要是高空中臭氧和水氣的光化學反應。通常氫氧基可以有效的將這些溫室效應氣體破壞分解，但若像是 CFC 這類型的分子，沒有氫原子讓氫氧基擷取，則會逐漸累積而在高空造成臭氧層的破壞。由 MP2/aug-cc-pVTZ 的計算我們得到：

$$E(\text{CH}_4) = -40.41446; E(\text{OH}) = -75.62634; E(\text{TS}) = -116.02772$$

因此，

$$\Delta V^\ddagger = -116.02772 \text{ h} - (-40.41446 \text{ h} - 75.62634 \text{ h}) = 0.01308 \text{ h} = 8.20 \text{ kcal/mol}$$

TS 的結構及 input file 如下：



```
%mem=800MW
%NProcShared=4
%chk=ts
#MP2/aug-cc-pVTZ SCF=InCore OPT(TS, CalcFC, Noeigentest) FREQ
```

TS of OH + CH4 --> H2O + CH3

```
0 2
H          0.09504348    0.02655889    0.00000000
C         -0.00921118    1.20327064    0.00000000
H         -1.06761193    1.43421874    0.00000000
H          0.49408694    1.58189315    0.87909295
H          0.49408694    1.58189315   -0.87909295
O          0.11157369   -1.30511158    0.00000000
H         -0.85292786   -1.40329512    0.00000000
```

接下來我們看 Gibbs free energy 的計算結果，

從 TS 的 output file 我們看到：

```
Zero-point vibrational energy    32.43719 (Kcal/Mol)
Sum of electronic and thermal Free Energies=    116.002549
```

從 OH 的 output file 我們看到：

```
Zero-point vibrational energy    5.43091 (Kcal/Mol)
Sum of electronic and thermal Free Energies=    75.634598
```

從 CH₄ 的 output file 我們看到：

```
Zero-point vibrational energy    28.48439 (Kcal/Mol)
Sum of electronic and thermal Free Energies=    40.386372
```

從反應物到過渡態，ZPE 下降了 1.47 kcal/mol，因為 C-H 鍵開始被打斷，而 O-H 鍵尚未生成。

$\Delta G^{\ddagger} = 0.01842 \text{ h} = 11.56 \text{ kcal/mol}$ ，較加了 ZPE 的能量障礙高了 4.8 kcal/mol，這主要是因為從反應物到過渡態亂度增加的緣故。

由 (8) 式我們得到在 298.15 K：

$$\begin{aligned} k(298.15 \text{ K}) &= (1.380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \div 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J s}) \\ &\quad \times 24465 \text{ cm}^3/\text{mol} \div 6.022142 \times 10^{23} \text{ molecule/mol} \\ &\quad \times \text{Exp}[-(11.56 \text{ kcal/mol} \times 4184 \text{ J/kcal}) \div (8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K})] \\ &= 8.49 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

此反應的準確 ΔV^{\ddagger} 值是 6.7 kcal/mol，較 MP2/aug-cc-pVTZ 值低了 1.5 kcal/mol。若將

ΔG^{\ddagger} 值降低 1.5 kcal/mol，則：

$$\begin{aligned} k(298.15 \text{ K}) &= (1.380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \div 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J s}) \\ &\quad \times 24465 \text{ cm}^3/\text{mol} \div 6.022142 \times 10^{23} \text{ molecule/mol} \\ &\quad \times \text{Exp}[-(10.06 \text{ kcal/mol} \times 4184 \text{ J/kcal}) \div (8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K})] \\ &= 1.07 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

此反應速率常數的實驗值 (298 K) 約為 $8.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

我們以非常粗糙的 TST 計算竟然只有約 25% 的誤差，已經是遠超出預期的準確度。

另外一件要注意的是，有些書上在 (7)、(8) 式中會加入一項 rotational symmetry number；在 gaussian 的 output 中，這項已經併入 partition function 及 自由能的計算中了，通常我們不用去操心。

(6) Kinetic Isotope Effects (KIEs)

我們若將 CH_4 換成 CD_4 ，速率常數會有什麼改變呢？一般定義動力學同位素效應為這二個速率常數的比值：

$$\text{KIE} = k_{\text{H}} / k_{\text{D}} \tag{11}$$

此值大於 1 時稱為 normal isotope effects，小於 1 時稱為 inverse isotope effects，由此可知大部分的化學反應 KIE 都大於 1。在 Born-Oppenheimer 的假設下，不管有沒有同位素取代，PES 是一模一樣的。因此，KIE 的成因主要來自 ZPE 和旋轉運動的效應。我們以前面氫氧基與甲烷的反應來做說明。由前所述，利用 FREQ(ReaFC,ReadIso) 的指令我

們可以將同位素取代後的熱力學性質很快的算出來，比如說 TS 的 input 可寫成：

```
%mem=800MW
%NProcShared=4
%chk=ts
#MP2/aug-cc-pVTZ Geom=Check FREQ(ReadFC, ReadIso)
```

TS of OH + CH4 --> H2O + CH3

0 2

298.15 1.0

2

12

2

2

2

16

1

我們得到的結果是：

Zero-point vibrational energy 25.77491 (Kcal/Mol)

Sum of electronic and thermal Free Energies= -116.014101

對於 CD₄ 我們得到的結果是：

Zero-point vibrational energy 20.88442 (Kcal/Mol)

Sum of electronic and thermal Free Energies= -40.399804

從反應物到過渡態，ZPE 下降了 0.54 kcal/mol，但在 CH₄ 的反應中是下降了 1.47 kcal/mol，因此有效的能量障礙 (ZPE + E_{B.O.}) 升高了 0.93 kcal/mol，這是造成 CD₄ 反應的速率常數較低的主因。由以上資料我們得到：

$$\Delta G^{\ddagger} = 0.02030 \text{ h} = 12.74 \text{ kcal/mol},$$

扣掉前述 1.5 kcal/mol 的校正量後，我們得到：

$$\begin{aligned} k_D(298.15 \text{ K}) &= (1.380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \div 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J s}) \\ &\quad \times 24465 \text{ cm}^3/\text{mol} \div 6.022142 \times 10^{23} \text{ molecule/mol} \\ &\quad \times \text{Exp}[-(11.24 \text{ kcal/mol} \times 4184 \text{ J/kcal}) \div (8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K})] \\ &= 1.46 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{KIE} = k_H / k_D = 1.07 \times 10^{-14} \div 1.46 \times 10^{-15} = 7.33$$

由 TST 理論我們預測 CD₄ 反應要較 CH₄ 反應的速率常數慢 7.3 倍。實驗上，此反應 KIE 的資料並不太一致，根據 1997 年的一篇文獻 (*J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3125) 在 298 K 的 KIE 為 7.36，這我們寧願看成是巧合，因為實驗和理論不太可能這麼一致，

但這也告訴我們，前述的簡單方法的確可以合理的來計算動力學同位素效應。其實我們可以看出，以 TST 計算 KIE 時， ΔV^\ddagger 的值不會影響結果，不過 ΔV^\ddagger 對速率常數的計算是極端重要的。以上的處理我們也都忽略了穿隧效應的貢獻。

(7) 結語

在這一章中，我們介紹了如何使用 Gaussian 程式來計算化學反應速率常數以及動力學同位素效應。這些計算以往都被認為是非常困難與專業的，但我們可以看到，利用我們上一章對熱力學與統計熱力學的知識，配合量子化學的計算，我們可以很容易的以 TST 理論來模擬化學反應速率常數。當然，在不少情況下，TST 理論可能並無法得到很可靠的結果，比如說當穿隧效應很大或 recrossing effects、variational effects 很重要時，動力學性質準確的模擬要靠更精確的理論，比如說 Variational Transition State Theory with Multi-Dimensional Tunneling (VTST/MT)；當然，前提是 PES 的資料要準確，不然再好的動力學理論也無用武之地。雖然 TST 的理論對解釋與預測化學反應的動力學性質有著非常高的價值，歷史上還沒有人因為 TST 或 VTST 理論得到諾貝爾獎，或許這方面的研究學者將來被進一步肯定的日子是可以被期待的。

© 2010

中正大學化生系

胡維平 教授