

气相中 $\text{ScS}^+ + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{ScS}_2^+ + \text{H}_2$ 反应机理的量子化学研究

——介绍一个计算化学实验

高树林, 李艳妮, 王宝玲, 杨艳华, 梁德强, 姜淑
(昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214)

摘要: 计算化学在很多研究领域发挥着重要的作用, 越来越多的学校开设了面向高年级本科生的计算化学实验. 借助气相中 $\text{ScS}^+ + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{ScS}_2^+ + \text{H}_2$ 反应机理的研究, 让学生初步掌握采用量子化学方法研究反应机理的基本过程. 过渡态的搜索是反应机理研究中的重点和难点, 通过实例详细介绍了搜索过渡态的一般方法和思路.

关键词: 计算化学实验; 反应机理; 量子化学; 过渡态搜索; Gaussian 软件

中图分类号: O643.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-8513(2024)02-0212-07

研究一个化学反应需要掌握热力学和动力学两方面的内容, 热力学主要解决化学反应的方向和限度问题, 而动力学主要涉及反应速率, 影响反应速率的因素和反应机理等方面的问题. 相对而言, 动力学问题更复杂、更重要. 化学反应方程式只能告诉人们反应物和生成物之间的计量关系, 对生产和科研来说, 不仅要知道发生了什么, 更重要的是还要知道反应是如何发生的, 影响反应的因素是什么. 一般地, 化学反应由一系列基元反应组成. 反应机理就是把一个复杂反应分解成若干个基元反应, 从而达到阐述复杂反应的内在联系, 以及总反应与基元反应内在联系的目的. 反应机理详细描述了每一步转化的过程, 包括键的断裂和形成, 反应的中间体和过渡态的形成, 以及各步的相对速率或反应的难易等.

反应机理能够帮助我们找到反应的内在规律, 使反应变得容易理解, 掌握了反应机理就掌握了这类反应的本质. 反应机理是根据实验事实总结归纳出来的理论假设, 它的价值不仅在于能解释已知的现象, 更重要的是它的预见性. 利用所掌握的反应机理, 可有的放矢地改进反应条件, 改变反应速率, 提高实验的选择性, 提高人们控制反应的能力. 一个化

学反应速率方程的形式从本质上取决于反应机理. 从这个角度说, 速率方程是微观机理的宏观表现. 所以, 要从更高层次上了解化学反应的规律, 掌握各种化学反应及其速率方程千差万别的内在原因, 就必须研究反应机理.

1 实验原理

Born - Oppenheimer 近似^[1]下, 可以将原子核运动与电子运动分开处理, 这样可以通过固定原子坐标求解电子结构. 可以对所有可能的几何结构进行求解, 势能面 (Potential Energy Surface, PES) 就是把分子的能量表示为原子几何坐标的函数. N 个原子的反应体系能量 E 是 $3N - 6$ (非线性分子) 或 $3N - 5$ (线性分子) 个内坐标的函数:

$$E = U(R_1, R_2, \dots, R_{3N-6/3N-5})$$

势能面一般为多维空间的超曲面. 满足如下条件的点, 定义为势能面的驻点 (Stationary Points):

$$\frac{\partial U}{\partial R_i} = 0 (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

驻点对应势能面的极大值点、极小值点以及各类鞍点等. 驻点可以通过驻点上 Hessian 矩阵 A 的

收稿日期: 2022-07-09.

基金项目: 国家自然科学基金 (22061024); 教育部产学合作协同育人项目 (202102090046); 云南省化学一流本科专业建设项目; 昆明学院化学化工学院课程思政示范课 - 物理化学实验, 无机及分析化学.

作者简介: 高树林 (1976-), 男, 博士, 副教授. 主要从事量子化学相关研究.

负本征值数目 λ 来分类^[2-3] (R_c 表示驻点):

$$A_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R_i \partial R_j} \right)_{R_c}$$

其中两类点对化学反应尤为重要. $\lambda = 0$ 时驻点为极小点,极小点可以是局域极小点,也可以是全局极小点. 极小点对应反应物、产物和中间体等,极小点所计算出的频率应均为正. $\lambda = 1$ 时为一阶鞍点,对应化学反应的过渡态 (Transition State, TS). 一阶鞍点是在其中 1 个方向上为极大值,而其它方向均为极小值,有且只有 1 个虚频率(频率为负). 连接势能面上 2 个极小点之间最低的能量途径为最小能量途径 (Minimum Energy Path, MEP). 最小能量途径上的能量最高点就是反应对应的过渡态. 需要注意的是化学反应未必都经历过态结构,例如 2 个自由基复合一般就不需要过渡态. 由于过渡态结构存在时间极短,所以很难通过实验方法获得^[4], 计算化学方法是目前预测过渡态构型最有力的武器^[5].

内禀反应坐标 (Intrinsic Reaction Coordinate, IRC)^[6] 是质量加权坐标系中一条过渡态连接反应物和产物的最速下降曲线,在质量加权坐标系中是最小能量途径 (MEP),是给定过渡态和局域最小点的反应物或产物的唯一的连接. 通过过渡态虚频的正则振动模式确定其连接的反应物和产物通常是不够的,而 IRC 计算可以确认过渡态连接的反应物和产物. IRC 已经被广泛地应用到量子化学方法预测和分析反应机理,尤其对于多步的复杂反应机理是非常重要的.

采用量子化学方法研究化学反应机理,涉及到极小点(反应物、产物和中间体)的优化,过渡态搜索,IRC 计算等基本的量子化学计算^[7]. 张欣^[8]、党静霜^[9]等报道了过渡态的搜索,但反应较为简单. 气相反应 $\text{ScS}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ScS}_2^+ + \text{H}_2$ ^[10] 的反应机理已有报道,本文把该反应设计成 1 个教学实验,介绍采用量子化学研究反应机理的一般方法. 该反应有多条路径且其中 1 条为多步反应,涉及原子数较少难度适中,非常适合本科高年级同学反应机理量子化学入门训练. 该实验要求学生有一定的 Gaussian 软件和 GaussView 软件的使用经验.

2 实验软件和设备

Gaussian 16 软件^[11]; GaussView 6.0 软件^[12]; 台式机电脑(处理器: Intel(R) Xeon(R) E3 - 1225 V2; 内存: 4G).

3 实验步骤

本实验在 TPSSh^[13]/def2 - SVP^[14] 水平下对气相中 $\text{ScS}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ScS}_2^+ + \text{H}_2$ 的反应机理进行研究. 极小点和过渡态都是先给定 1 个初始猜测结构,再根据一定的算法进行优化. 优化成功后还要在相同水平下进行频率计算确认,极小点频率都是正的,过渡态只有 1 个虚频(负的频率). 过渡态还要通过虚频振动模式和 IRC 计算确认连接的反应物和产物. 对于极小点和过渡态的优化,总的来说初始猜测的结构越接近真实构型,越容易找到所需要的驻点. 但过渡态是一阶鞍点,一般而言过渡态的搜索和优化比极小点要难得多.

3.1 反应物和产物

反应物和产物都属于极小点的优化,可以用 GaussView 软件构建反应物和产物的初始构型. 以 ScS^+ 的 Gaussian 输入文件 (gif 或 com 结尾的文件) 为例(见表 1),“Route Section”中“Opt”代表极小点的优化,而“Freq”表明优化结束后在相同水平下计算频率. 图 1 给出了 TPSSh/def2 - SVP 水平下优化得到的反应物和产物的构型. 值得注意的是 ScS_2^+ 的结构,尝试不同的初始猜测结构进行优化可以得到几种异构体. 计算表明,1b(图 1)有 2 个虚频,不是极小点. 1c 和 1d 差别主要在 $\angle \text{ScS1S2}$, 这二者比 1a 的能量要高 50 kcal/mol 左右. 因此,1a 是 ScS_2^+ 最稳定的结构. 了解反应物或产物可能的异构体和相对稳定性对于后面中间体起始构型的猜测或可能反应路径的提出是很有帮助的.

反应物和产物的构型一般实验中都是可以测定的,初始猜测结构要多参考实验的数据. 具体优化中要注意:(1)检查 Gaussian 输出文件(log 或 out 结尾的文件)中分子振动频率是否都大于 0,确认是极小点,有时候虚频很小 ($< 50 \text{ cm}^{-1}$) 也可能是计算方法或精度的问题,可以尝试消除虚频;(2)有些反应物或产物可能有不同的异构体(例如本文中的 ScS_2^+),若有必要,要尽可能找出来;(3)优化过程中注意分子的对称性,本例中 1c 属于 C_{2v} 点群,而 1d 属于 C_1 点群. 利用分子对称性可以减少计算量,分子的电子态、轨道对称性和振动模式都和所属点群的不可约表示相关. 也可以在“Route Section”加“NoSymm”关键词取消对称性的应用;(4)若优化过程中 3 个原子的夹角大于 180° , Gaussian 程序在优化过程中有时会报错,这种情况可以通过加哑(虚)原子 (Dummy Atom) 来解决;(5)如果势能面过于平

缓,优化就不容易收敛,可能出现震荡,这种情况是优化过程中很常见也是最不好处理的,通常可以改变算法(例如 $\text{Opt} = \text{CalcAll}$,优化中用精确计算的

Hessian 矩阵)、步长或初始猜测结构等方法尝试解决.后面这 3 条的问题在过渡态优化中也可能会出现.

表 1 ScS^+ 的 Gaussian 输入文件

输入文件	说明
% chk = ScS +	% Section(Link 0): 设定作业运行的环境或临时文件名
#p TPSSH/Def2SVP Opt Freq	Route Section: 设定作业的控制项,相当于用什么方法干什么事.
	空行
ScS + H2S	Title Section: 标题
	空行
1 1	Charge, Multiplicity: 电荷与多重度
S -0.26647965 1.04488077 0.00000000	Molecule Specification: 分子坐标
Sc 2.18352035 1.04488077 0.00000000	

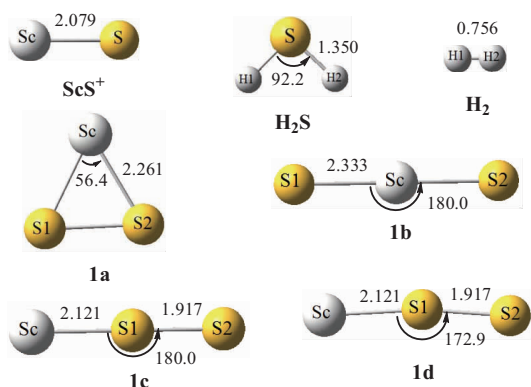


图 1 TPSSH/def2 - SVP 水平下反应物和产物的优化结构(键长单位为埃 Å,键角单位为°)

3.2 中间体和过渡态

反应物 ScS^+ 和 H_2S 作用一般是先得到一个中间体,该中间体的起始猜测结构可以参考图 1 中 1a 的构型,因为 1a 是 ScS_2^+ 最稳定的构型.在 GaussView 中 $\angle \text{S1ScS2}$ 设置大约 70° (和 1a 接近), $\text{Sc} - \text{S2}(\text{H}_2\text{S})$ 键长比 1a 中 $\text{Sc} - \text{S}$ 键长约 $1/3$ (只是一种尝试,也可以长约 $2/3$).以此为初始猜测结构在 TPSSH/def2 - SVP 水平下进行优化得到图 2 中的 IM1.计算过程中每隔一段时间最好用 GaussView 查看输出文件了解优化的情况(“Result”→“Optimization”).一是查看优化的分子是否和预期一致,二是优化的过程中能量是否发生震荡.

IM1 中 2 个 S 原子距离较大,作用较弱,而 Sc 与 S2 有一定作用,因为 IM1 中 S2 - H2 键长 (1.357 \AA) 比单独的 H_2S 分子中 S - H 键略微增加(图 1 中为 1.350 \AA).结合能量和分子结构的变化,学生要学会分析分子间(内)成键或相互作用的情况.学会这种分析,对于后面搜索过渡态和提出合理

的反应机理是非常有益的.从 IM1 出发,大致有 2 种脱氢的机理:(1) S2 上的 2 个 H 依次转移到 Sc 原子上,在 Sc 上 H_2 脱去;(2) Sc 直接和 S2 作用,在这个过程中 H1 和 H2 互相靠近,最后生成 H_2 脱去.

先考虑第一种机理,从 IM1 出发, S2 上 1 个 H 转移到 Sc 上,过渡态构型可能是什么样的呢?过渡态是一阶鞍点,其优化和搜索比极小点难得多.首先要多查阅文献,了解类似反应的机理和过渡态的情况.例如 HCN 和 HNC 异构化的过程就是 H 在 C 和 N 之间转移^[15],该反应的过渡态构型对本例就很有参考价值.可以根据 IM1 的结构来猜测第一个 H 从 S2 转移到 Sc 上面的过渡态,还可以把第一个 H 转移后可能的产物(中间体)找出来再来猜测过渡态构型.后面一种方法更好,下面简单说明.在 GaussView 中,把 IM1 中 S2 上的 H 删去 1 个,再在 Sc 上面加上 1 个 H.以此为初始结构,优化后得到 IM2 (图 2).根据 Hammond - Leffler 假设^[16-17],对于放热反应,过渡态结构更偏向反应物结构,而吸热反应的过渡态结构更偏向产物. IM2 比 IM1 的能量高约 22 kcal/mol ,因此第一个 H 转移为吸热反应.以产物 IM2 的结构为基础,来猜测第一个 H 转移的过渡态.仔细比较 IM1 和 IM2 的结构,除了 S2 - H1 键断裂和 Sc - H1 键的形成, S1 - S2 键长和 $\angle \text{S1ScS2}$ 变化也比较大.值得注意的是,键长的变化比角度的变化对能量的影响更大.用 GaussView 打开 IM2,使得 Sc - H1 键长伸长约 $1/3$. $\angle \text{H1ScS2}$ 参考 HCN 和 HNC 异构化的过渡态^[15],设置在 $50^\circ \sim 70^\circ$ 之间.此外,把 S1 - S2 键长伸长约 $1/3$ (可以通过改变 $\angle \text{S1ScS2}$ 实现).其它结构参数也可以适当调整,本

例中不调整也可以,但 S1 - S2 键长要调整否则得不到预期的过渡态. 以此为过渡态的初始猜测结构,在“Route Section”部分采用“#p TPSSh/Def2SVP Opt (TS, CalcFc, NoEigenTest, MaxCycles = 50) Freq”,用 Gaussian 程序计算后可得到过渡态 TS1(图3). 该过渡态只有 1 个虚频(1019.2 cm^{-1}),其振动模式也和 H 转移相符. 和第一个 H 转移类似,第二个 H 转移的过渡态构型也照此计算. 用 GaussView 打开 IM2,删除 S2 上的 H2,再在 H1 旁边加 1 个 H,优化后得到 IM3. 第二步 H 转移为放热反应,因此过渡态的结构偏向 IM2. 对比 IM2 和 IM3 的结构,Sc、S1 和 S2 之间键长和键角变化不大,变化较大的主要是 S2

-H2 和 H1 - H2 的键长. 在 IM2 中把 S2 - H2 的键长延长约 1/3, $\angle \text{H}_2\text{S}_2\text{Sc}$ 设为 60° 左右,以此为初始猜测结构进行过渡态搜索,最终得到 TS2. TS2 只有 1 个虚频(940.5 cm^{-1}),该虚频振动模式和第二个 H 转移相符. 总结一下过渡态初始结构猜测的一般过程,首先要多查阅文献了解类似反应的情况,其次根据反应的热力学特征(吸热还是放热)判断过渡态结构偏向反应物还是产物,最后根据反应物和产物的构型分析反应过程中哪些键长(或键角)变化比较大,然后做一个合理的猜测. 实际计算的时候,往往要经过多次尝试,不断调整初始结构才能找到相应的过渡态.

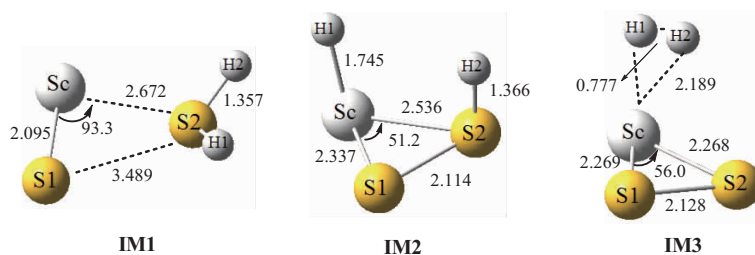


图2 TPSSh/def2 - SVP 水平下中间体的优化结构
(键长单位为埃 Å, 键角单位为 $^\circ$)

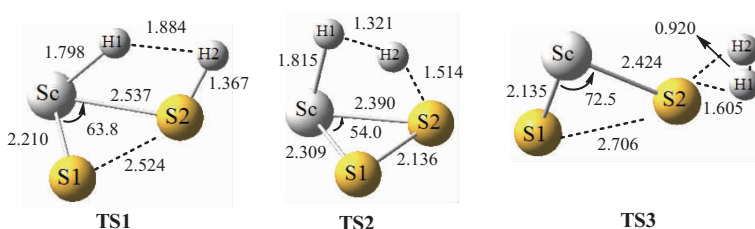


图3 TPSSh/def2 - SVP 水平下过渡态的优化结构
(键长单位为埃 Å, 键角单位为 $^\circ$)

表2 中间体 IM1 弛豫扫描的 Gaussian 输入文件

```
% chk = IM1_scan3
#p TPSSh/Def2SVP Opt( ModRedundant, Loose)
ScS + H2S
1 1
Sc -0.45107400 -0.94410900 -0.01317400
S -1.57158100 0.82639800 0.00482400
S 1.88359300 0.35023400 0.10256300
H 1.63890900 1.29741300 -0.83291000
H 2.84145900 -0.29724600 -0.60863200
1 3 S 5 -0.1
4 5 S 13 -0.1
```

第二种可能的脱氢机理是直接抽取的机理, IM1 中 Sc 和 S2 靠近的同时 H1 和 H2 也靠近,最后 Sc 与 S2 成键同时 2 个 H 生成 H_2 后从 S2 上脱去.

若按前面的方法找这种机理的过渡态,先应该找脱氢后的产物. 脱氢后的产物大致为 1a 和 H_2 相互作用的中间体,其中应该 1a 中的 S2 原子和 H_2 直接作用. 实际优化的时候,尝试各种初始结构,优化总是跑到 IM3 的构型. 这条可能脱氢路径的产物并不像第一种机理的 IM2 和 IM3 容易找到. 可以改变 IM1 中 Sc - S2 和 H1 - H2 的键长尝试过渡态的搜索,还有一种方法就是进行弛豫(或柔性)扫描(Relaxed Scan). 弛豫扫描实际上是限制性优化,在某个点上某些被扫描的几何参数(键长、键角或二面角)固定不变,而其它结构变量改变以使能量最低,被扫描的几何参数连续变化就构成弛豫扫描. 例如双分子亲核取代反应($\text{S}_{\text{N}}2$): $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$,扫描 C - O 键长后取曲线最高点构型优化即可得到该反应的过渡态(SMD - M062X/def2 - SVP 水

平下). 本例中若采用 IM1 的结构单独扫描 Sc - S2 键或 H1 - H2 键并不会出现极大点, 主要原因是 S_N2 反应中 C - O 键形成的同时 C - Cl 键会断裂(O 和 Cl 原子和中心 C 原子直接相连), 而本例中 Sc - S2 键和 H1 - H2 键的耦合性不强(一个键形成不会导致另外一个键断裂). 可以对 Sc - S2 和 H1 - H2 键进行二维弛豫扫描, 表 2 给出了相关的 Gaussian 的输入文件. Gaussian 中弛豫扫描要用到 Opt = ModRedundant 关键词, 收敛标准用“Loose”就可以了, 分子坐标结束后空一行定义要扫描的变量. 倒数第二行“1 3 S 5 -0.1”中“1 3”代表 Sc - S2 键长, “S”代表扫描, “5 -0.1”代表扫描 5 次, 每一次键长比上一次减少 0.1 Å, 扫描次数和步长参考 1a 和 IM1 中 Sc - S2 的键长; 倒数第一行“4 5 S 13 -0.1”代表对 H1 - H2 键扫描. 扫描结束后, 用 GaussView 打开输出文件, “Result”→“Scan”, 得到图 4. 从图 4 中可以看出 H1 - H2 键长约为 1.0 Å 时势能面出现极大值. 选取最高线(屋脊)上能量最低一点的结构为初始猜测结构, 进行过渡态优化, 最终得到 TS3 (图 3). TS3 中唯一一个虚频(992.4 cm^{-1}) 对应直接脱氢的振动模式, 而在先前的研究中并没有发现这条路径^[10]. 更复杂的弛豫扫描可以通过 Opt 中的“AddGIC”关键词实现.

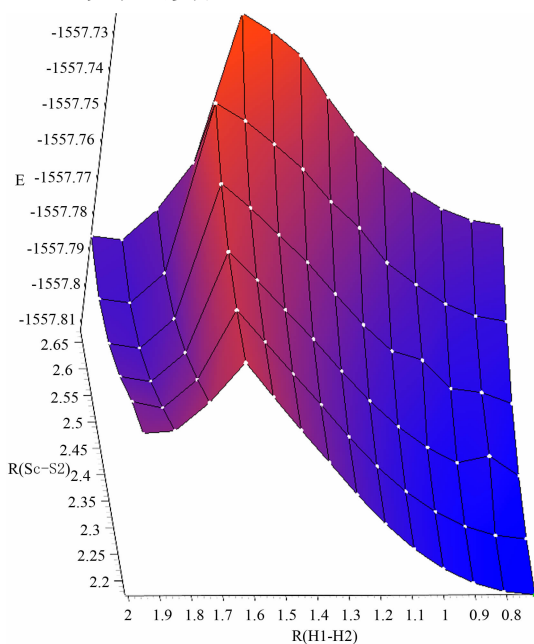


图 4 TPSSH/def2 - SVP 水平下 IM1 中基于 R(Sc - S2) 和 R(H1 - H2) 的弛豫势能面扫描图

用弛豫扫描的方法来搜索过渡态要注意以下问题: (1) 弛豫扫描比单点计算贵一个数量级, 而二维要扫描的点比一维多得多. 扫描前对步长和步数做

好估算, 而且限制性优化过程中也可能出现失败; (2) 曲线(面)的最高点也并非就是过渡态, 因为过渡态是数学上严格的一阶鞍点, 而弛豫扫描是固定某个(些)结构参数的能量极小点. 尽管如此, 弛豫扫描也是过渡态搜索中一种很有用的方法; (3) 实际应用中选哪个(些)结构参数扫描是很重要的问题, 一般结构参数就是选 1 个或 2 个. 通常的做法是, 尝试其它方法无法确定过渡态, 而且当涉及反应最重要(或变化最大)的 2 个结构参数耦合性不强时再采用二维扫描. 若用弛豫扫描的方法搜索第一种机理的第一个过渡态 TS1, IM2 中扫描 Sc - H1 键长, 取曲线最高点结构优化并不会得到 TS1; 而用 IM2 结构扫描 H1 - H2 键再取最高点结构优化可以得到 TS2(选其它变量扫描也大体是这样). 二者主要的区别在, 除了涉及 H 转移的键断裂和生成外, 涉及 TS1 的反应过程中 S1 - S2 的键长变化也很大(对过渡态的构型有影响, 但一维扫描中没体现出来), 而涉及 TS2 反应的过程中 Sc、S1 和 S2 之间的键长键角变化很小. Gaussian 中还有其它优化过渡态的关键词, 例如 Opt = QST2 或 Opt = QST3, 张欣等^[8]已做了介绍, 这里不在赘述, 这两种方法笔者仅向初学者推荐.

3.3 过渡态确认和 IRC 反应路径计算

前面得到的过渡态有且只有一个虚频, 虚频振动模式也和反应的过程相符. 但要确认过渡态的正确性, 一般还要由过渡态进行内禀反应坐标(IRC)的计算. IRC 反应路径计算是确定过渡态及其所连反应物和产物的决定性方法. IRC 的计算水平、溶剂化模型和格点精度等都要和过渡态中保持一致. 采用过渡态的结构, Gaussian 输入文件“Route Section”部分可以采用“#p TPSSH/Def2SVP IRC(CalcFc, Reverse, MaxPoints = 30, StepSize = 30, LQA)”. IRC 计算要用到过渡态的力常数(精确), 可以用关键词“RCFC”从 checkpoint 文件读取, 也可以用 CalcFc 计算. 关键词 Reverse 或 Forward 分别代表 IRC 计算的 2 个方向(反应物或产物), 若都不加则两个方向都会计算. Gaussian 默认的 HPC 算法由于需要迭代, 容易不收敛, 若只要验证过渡态是否正确, 采用 LQA 算法就够了(尤其对于初学者). LQA 算法不容易报错, 缺点是有时候曲线比较粗糙, 不光滑. 用 GaussView 打开输出文件, “Result”→“IRC/Path”, “Total Energy along IRC”图中若曲线末端变化平缓则可认为 IRC 计算可以结束了, 也可以在 IRC 中用 Restart 关键词增加 MaxPoints 点数. IRC 结束后一般还要把最后一个结构取出来按

极小点优化以确认反应物和产物. 前面得到的过渡态 TS1 和 TS2 分别进行 IRC 反应路径计算和极小点优化, 确认了 TS1 是连接 IM1 和 IM2 的过渡态, 而 TS2 是连接 IM2 和 IM3 的过渡态. TS3 的 IRC 最后一个结构优化, 一边得到 IM1 而另外一边得到 IM3 的异构体 IM3'. IM3' 也是 1a 和 H_2 作用的中间体, 只不过 H_2 和 1a 几乎在同一个平面(图略). 图 5 是气相反应 $\text{ScS}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ScS}_2^+ + \text{H}_2$ 在 TPSSH/def2-SVP 水平下的反应势能面图. 从图中可以看出, 整个反应是放热的

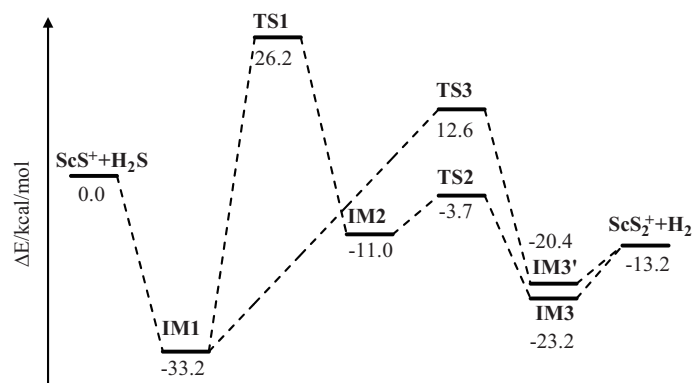


图 5 TPSSH/def2-SVP 水平下反应: $\text{ScS}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ScS}_2^+ + \text{H}_2$ 的势能面图

4 教学安排和建议

本实验是面向高年级本科生的一个计算化学实验, 要求学生有物理化学和结构化学基础, 而且还要有一定的 Gaussian 和 GaussView 软件的使用经验. 本实验在一般台式机上即可完成, 可以单独也可以 2-3 人为一小组完成, 计算水平也可采用 B3LYP/6-31G(d). 本实验需 12 学时完成, 具体安排如下: (1) 极小点、过渡态、IRC 计算等基本概念讲解(1 学时), 优化中应该注意的问题及计算中涉及到的 Gaussian 关键词讲解(1 学时), 反应物与产物的优化(2 学时); (2) 中间体、过渡态的优化和 IRC 计算(6 学时); (3) 数据整理与作图(2 学时). 在实际计算中注意合理分配时间, 找到一个过渡态(虚频确认)就可以接着 IRC 计算, 没必要所有的过渡态都找齐再进行. 实践表明, 若学生有一定反应机理计算的经验和技能(例如计算过只有一个过渡态的 $\text{S}_\text{N}2$ 反应: $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$), 效果会更好. 此外, 教师在过渡态搜索的细节方面要多引导和启发.

5 结语

本实验的重点不在反应机理本身, 而在于通过 $\text{ScS}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ScS}_2^+ + \text{H}_2$ 反应机理的研究让学生了解势能面、极小点、过渡态和 IRC 计算等基本概念,

(-13.2 kcal/mol), 表明产物比反应物更稳定. 再看反应机理, 第一种机理为 H_2S 中两个 H 依次转移到 ScS^+ 中的 Sc 原子上, 在 Sc 上 H_2 脱去, 这条反应路径第一个 H 转移为决速步(反应能垒为 26.2 kcal/mol); 第二种机理为 ScS^+ 直接和 H_2S 中的 S 作用, 在这个过程中两个氢互相靠近, 最后生成 H_2 脱去, 反应能垒为 12.6 kcal/mol. 相对而言, 第二种机理更容易进行. 掌握了该反应的反应机理, 有利于我们认识和控制该类反应.

让学生初步掌握量子化学方法研究反应机理的一般方法和过程. 过渡态的搜索是其中的重点和难点, 本文抛砖引玉为高年级本科生提供了这方面的一个入门训练和借鉴. 笔者认为过渡态的搜索没有固定模式也不是一劳永逸, 但做到下面这几点是很有必要的: (1) 多查阅文献和资料了解和熟悉所研究的反应(或类似反应); (2) 合理的分析, 包括根据已有数据(反应物或产物构型等)提出可能的反应路径, 根据反应过程中成键情况和结构参数变化猜测过渡态构型; (3) 必要的专业知识和技能, 例如弛豫扫描, 优化中出现震荡如何处理等.

参考文献:

- [1] BORN M, OPPENHEIMER R. Zur quantentheorie der molekeln[J]. Annalen der physik, 1927, 389(20): 457-484.
- [2] 辛厚文, 廖结楼. 三原子反应体系势能面的临界点理论分析[J]. 化学物理学报, 1992, 5(2): 91-97.
- [3] COLLARD K, HALL G G. Orthogonal trajectories of the electron density [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 1977, 12(4): 623-637.
- [4] 高盘良, 赵新生. 过渡态实验研究的进展[J]. 大学化学, 1993, 8(4): 1-8.
- [5] HAVLAS Z, ZAHRADNÍK R. Theoretical studies of reaction mechanism in chemistry [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 1984, 26(5): 607-619.
- [6] FUKUI K. The path of chemical reactions - the IRC ap-

- proach[J]. *Accounts of chemical research*, 1981, 14(12): 363 – 368.
- [7] SCHLEGEL H B. *Geometry optimization on potential energy surfaces*[M]. *Modern Electronic Structure Theory; Part I*. World Scientific. 1995.
- [8] 张欣, 贺培楠. 浅谈物理化学中过渡态的搜索方法[J]. *大学化学*, 2021, 36(8): 210 – 214.
- [9] 党静霜, 王长崑. 计算化学实验设计: 过渡态的搜索[J]. *赤子*, 2019(25): 125.
- [10] GAO SL, XU JL, XIE XG. Theoretical study on the dehydrogenation reaction of H_2S by ScS^+ ($^1\Sigma^+$) [J]. *Journal of Molecular Structure; THEOCHEM*, 2005, 724(1/3): 9 – 14.
- [11] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. *Gaussian 16 Rev. A. 03* [M]. Wallingford, CT; Gaussian, Inc. 2016.
- [12] DENNINGTON R, KEITH T A, MILLAM J M. *Gaussian View, Version 6.0* [M]. Shawnee Mission, KS; Semichem Inc. 2016.
- [13] TAO J, PERDEW J P, STAROVEROV V N, et al. Climbing the density functional ladder: non – empirical meta – generalized gradient approximation designed for molecules and solids [J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(14): 146401.
- [14] WEIGEND F, AHLRICHS R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn; Design and assessment of accuracy [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7(18): 3297 – 3305.
- [15] 许秀芳. HCN 与 HNC 异构化反应活化能的量化计算实验[J]. *大学化学*, 2021, 36(2): 99 – 106.
- [16] HAMMOND G S. A correlation of reaction rates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, 77(2): 334 – 338.
- [17] LEFFLER J E. Parameters for the description of transition states [J]. *Science*, 1953, 117(3039): 340 – 341.

Quantum chemical investigation on the reaction mechanism of gas reaction:

$\text{ScS}^+ + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{ScS}_2^+ + \text{H}_2$: a computational chemistry lab exercise

GAO Shu-lin, LI Yan-ni, WANG Bao-ling, YANG Yan-hua,
LIANG De-qiang, JIANG Shu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University, Kunming 650214, China)

Abstract: Computational chemistry is playing an important role in many research areas. Many chemistry departments are now offering computational laboratory courses at the upper – level undergraduate levels. This computational experiment, a mechanistic investigation of gas reaction: $\text{ScS}^+ + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{ScS}_2^+ + \text{H}_2$, provides an introduction for students to the issues involved in studying reaction mechanism by quantum chemical methods. It is well known that locating a transition state is the most difficult part of computational investigation of reaction mechanism. In this exercise, the general methods and ideas of transition state searches are illustrated in detail.

Key words: computational chemistry experiment; reaction mechanism; quantum chemistry; transition state searches; Gaussian package

(责任编辑 王琳)