

$\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H} + \text{HNO}({}^3A'')$ 选态反应 动力学理论研究*

李顺来 李宗和** 冯文林

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

摘要 对 $\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H} + \text{HNO}$ 反应, 用从头算方法 (UHF/6-31G) 做了 IRC 解析, 计算活化能与实验值相符. 用 Miller 的反应 Hamilton 理论进行了反应动力学分析, 指出 H_2 及 NO 振动模式可近似地被认为是可分离的模. 并用 Truhlar 等的选态反应速率理论计算了高振动激发态的选态反应速率常数, 获得与实验相近的结果.

关键词 内禀反应坐标 反应速率常数 选态反应

包含 $\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H} + \text{HNO}$ 等的基元反应速率常数的确定, 对理解空气污染的形成、先进推进器中的能量释放、烯料燃烧等复杂过程十分必要. 该反应的反应动力学研究引起了人们的很大兴趣, Ando^[1] 等研究了本反应 $\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H} + \text{HNO}$ 得出了该反应的速率常数表达式, Tsang 等^[2] 又在此基础上对实验数据进行处理, 拟合出一个更简单的反应速率常数表达式 $K(T) = 2 \times 10^{-11} \exp(-28450/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 近年来, 随着高分辨率和高灵敏度的激光光谱和 Fourier 变换光谱技术的发展, 研究反应产物振动分配、观察分子高振动激发态及其反应的实验数据越来越多. Dodonov^[3] 研究了 $\text{H}_2(n \geq 5) + \text{NO} \rightarrow \text{H} + \text{HNO}$ 的反应速率常数, 在 $T = 295 \text{ K}$ 时得出 $K = (2 \pm 1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

到目前, 有关 $\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H} + \text{HNO}$ 基态及振动激发态反应动力学的理论研究尚未有报道. 为此我们使用 Fukui 的 IRC 理论^[4] 得到了该反应的内禀反应坐标 (IRC) (本文用 S 表示), 并在此基础上根据 Miller 等^[5] 提出的反应途径 Hamilton 理论, 计算了垂直于 IRC 的振动与沿 IRC 运动的耦合常数 ($B_{K,F}$) 及垂直于 IRC 振动之间的耦合常数 ($B_{K,K'}$), 根据 Truhlar 等的选态反应速率理论^[6,7] 讨论了 $\text{H}_2(n=0$ 到 $n=6)$ 和 $\text{NO}(n=0$ 到 $n=1)$ 的选态反应.

选态反应理论的处理实际上是在一般过渡态理论的基础上, 将简正振动模分为两类. 若受激发模为可分离的模, 则使受激发的模在反应过程中保持量子状态数不变, 称为绝热模, 而其它的模称为统计模. 在本反应 $\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H} + \text{HNO}$ 中, 反应物 H_2 和 NO 各有一个振动模式, 若视其可分离, 激发 H_2 振动模, 则这一振动模为绝热模, 振动模 NO 为统计模, 此时反应物的振动配分函数为:

1994-09-19 收稿, 1995-04-27 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

** 联系人

$$Q_{\text{vib}}^{\text{R}}(T, S = -\infty) = Q_{\text{vib}}^{\text{NO}}(T, S = -\infty) \times \exp[-\varepsilon^{\text{H}_2}(n_{\text{H}_2}, S = -\infty)/kT],$$

这里 $\varepsilon^{\text{H}_2}(n_{\text{H}_2}, S = -\infty)$ 为反应物 H_2 分子在其量子态为 n 时的能量, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度.

在 IRC 上, S 处广义过渡态共有 5 个振动模式, 其中 $\text{H}-\text{H}$ 振动模对应反应物的 H_2 振动模, 这个模保持反应物时的量子数, 而其它 4 个模则作为统计模, 此时广义过渡态的振动配分函数为:

$$Q_{\text{vib}}^{\text{GT}}(T, S) = \exp[-\varepsilon^{\text{H}_2}(n_{\text{H}_2}, S)/kT] \times Q_{\text{vib}}^{\text{NO}}(T, S) \times \prod_{m=1}^3 \sum_{n=0}^{n_{\text{max}}} \exp[-\varepsilon^{\text{m}}(n, S)/kT],$$

相应于反应坐标 S 处的反应速率常数为:

$$K^{\text{GT}}(n_{\text{H}_2}, T, S) = \frac{R^{\text{GT}}(T, S) Q_{\text{vib}}^{\text{GT}}(T, S)}{Q_{\text{vib}}^{\text{R}}(T, S = -\infty)}$$

$$\text{其中 } R^{\text{GT}}(T, S) = \frac{\sigma k T Q_{\text{el}}^{\text{GT}}(T, S) Q_{\text{rot}}^{\text{GT}}(T, S) \exp[-V_{\text{MEP}}(S)/kT]}{h \Phi_{\text{rd}}^{\text{H}_2, \text{NO}}(T) Q_{\text{el}}^{\text{H}_2}(T) Q_{\text{rot}}^{\text{H}_2}(T) Q_{\text{d}}^{\text{NO}}(T) Q_{\text{rot}}^{\text{NO}}(T)},$$

这里 h 是指 Planck 常数, $V_{\text{MEP}}(S)$ 是最小能量途径 (MEP 即 IRC) 上的势能, 其余符号见文献[7].

变分过渡态理论速率常数为: $K^{\text{CVT}}(n_{\text{H}_2}, T) = \min_s K^{\text{GT}}(n_{\text{H}_2}, T, S)$.

对于 NO 振动模激发的情况, 可以得到类似的公式.

1 计算方法

本文使用 Gauss 80 程序^[8]在 UHF/6-31G 基组上, 用能量梯度法优化了反应物、产物及过渡态的几何构型. 用 GAMESS 程序^[9]作有关振动分析, 同时确认过渡态. 从过渡态的唯一虚振动模式的正负方向出发, 用 Morokuma 数值分析方法^[10], 使用 GAMESS 程序得到内禀反应坐标 (IRC). 用 POLYRATE 程序^[11]得到沿 IRC 方向运动和垂直于 IRC 运动的正则振动之间的耦合常数 ($B_{\text{K}, \text{F}}$)、振动模对应频率 (ω) 以及各种反应速率常数. 垂直于 IRC 的正则振动之间的耦合常数 ($B_{\text{K}, \text{K}}$) 是用自编程序得到的. 所有的计算工作均在北京师范大学计算中心的 M-340S 中型机上完成.

2 结果与讨论

2.1 $\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HNO} + \text{H}$ 的 IRC 解析

2.1.1 IRC 上驻点构型、频率及能量 反应物、产物、过渡态的几何构型优化值与反应物、产物几何构型实验值列于表 1 中, 从表 1 中的数据可知理论计算值与已有的实验值相一致, 并还

表 1 反应物、产物及过渡态几何构型的 UHF/6-31G 优化值与实验值 (nm 或 ($^\circ$))

	反应物 H_2		反应物 NO		产物 $\text{HNO}({}^3A'')$			过渡态 $\text{HHNO}({}^2A'')$				
	R_{HH}	R_{NO}	R_{NO}	R_{NH}	$\angle \text{HNO}$	R_{HH}	R_{NH}	R_{NO}	$\angle \text{HHN}$	$\angle \text{HNO}$	$\angle \text{H}-\text{HN}-\text{O}$	
UHF/6-31G	0.073 0	0.116 5	0.126 0	0.101 2	115.24	0.101 9	0.114 7	0.121 1	173.15	117.71		0
实验值	0.074 2 ^[12]	0.115 1 ^[12]	0.123 9 ^[13]	0.102 8 ^[13]	116.7 ^[13]	—	—	—	—	—	—	—

可以得知,反应过程中体系保持 C_s 对称性,4个原子始终在同一平面上.

反应物、产物及过渡态经作振动分析,分别得到各自的振动模式,对应的振动频率列于表 2 中.从表 2 可知,过渡态有 6 个振动模式,其中仅有一个振动模式的频率为虚频率,过渡态的形状及其虚振动模式示于图 1,该虚振动方向有利于 H—H 键的断开和 H—N 键的形成,使反应朝正反应方向进行.

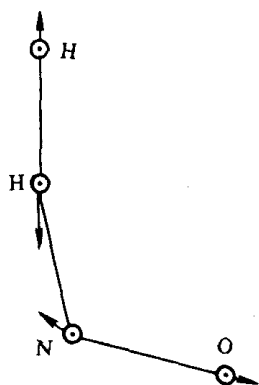


图 1 过渡态的形状及其虚振动模式($\omega=2\ 707i$)

表 2 反应物、产物及过渡态的振动模式及对应频率(cm^{-1})

反应物 H_2	H—H 伸缩	4 609			
反应物 NO	N—O 伸缩	1 317			
过渡态 HHNO	H—H 伸缩	1 381	N—O 伸缩	1 619	HNO 弯曲
	面外	816	HHN 弯曲	446	虚频率
产物 HNO	H—N 伸缩	3 631	N—O 伸缩	1 366	HNO 弯曲
					887

表 3 反应物、产物和过渡态的相对能量及反应活化能(kJ/mol) (以反应物为 0, 包括零点能校正)

	$\text{H}_2 + \text{NO}$	H—H—NO(活化能)	H+HNO(反应热)
UHF/6-31G	0.0	240.6	200.6
实验值	0.0	230.7 ^[1] 236.5 ^[2]	232.4 ^[14]

依据 UHF/6-31G 优化所得的反应物、产物及过渡态的势能以及它们各自的振动模式的频率作零点能校正求得反应物、产物及过渡态的相对能量以及在此基础上得到了反应的活化能列于表 3 中.从表 3 中可以看出,反应活化能的理论计算值与实验值比较好地一致.

2.1.2 沿反应途径 IRC 体系的势能及构型变化 沿 IRC 途径体系势能 $V(S)$ 对反应坐标 S (假定反应物势能 $V(S)$ 为 $0.0(\text{kJ/mol})$) 及体系在反应过程中键长随反应坐标 S 的变化曲线分别示于图 2 和图 3 中.由图 2 可以看出从反应物到过渡态,势能曲线变化很陡,是强吸热反应;而逆反应,从产物到过渡态,势能曲线变化很缓慢.从图 3 中可以看到,反应过程中 $R_{\text{H-H}}$ 及

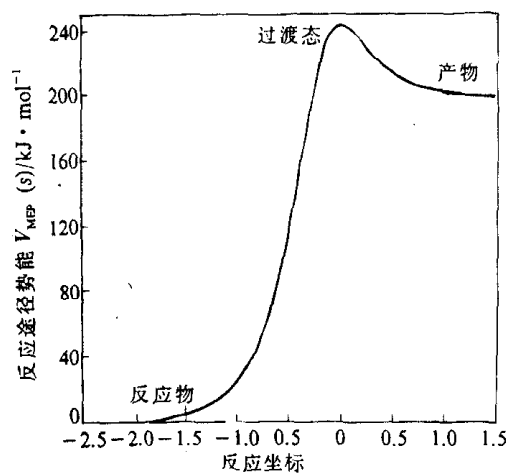


图 2 反应的势能变化曲线 $V_{\text{MEP}}(S) \sim S$

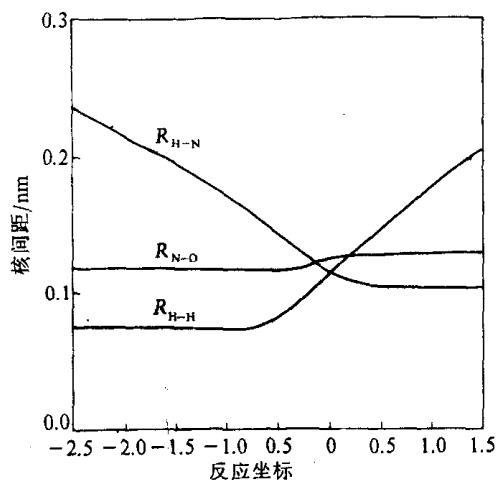


图 3 反应过程中体系核间距随反应坐标的变化曲线

$R_{\text{H}-\text{N}}$ 变化较大, 而 $R_{\text{N}-\text{O}}$ 变化较小. $R_{\text{H}-\text{H}}$ 在反应初期稍有缩短, 然后在接近过渡态时开始急剧伸长, $R_{\text{N}-\text{O}}$ 也由于键级变化在反应初时, 先稍有缩短, 后经一定幅度伸长变为产物的. $R_{\text{H}-\text{N}}$ 在过渡态前急剧缩短, 到过渡态以后变化缓慢.

2.1.3 垂直于 IRC 运动的简正振动模式的振动频率、简正振动与 IRC 运动的耦合常数 图 4 给出了垂直于 IRC 的简正振动模式的振动频率(ω)随反应坐标 S 变化的曲线. 计算所得的有关反应总曲率 K 及主要的投影 $B_{K,F}$ 沿反应坐标 S 的变化曲线示于图 5 中.

从图 4 可以得知, 振动模式 Q_4 从 H—H 伸缩振动向 H—N 伸缩振动转化, 它随反应坐标 S 的变化趋势与 $R_{\text{H}-\text{H}}$, $R_{\text{H}-\text{N}}$ 键长变化一致, 先是 H—H 振动频率逐渐减小, 到过渡态附近达到最低点, 然后逐渐增大变成 H—N 振动. 同时, N—O 伸缩振动模式 Q_5 由于反应过程中键级变化出现了一定幅度的频率变化. Q_3 为 HNO 弯曲振动, 在反应过程中从无到有, 逐渐形成, 并趋于稳定; 面对振动 Q_2 和 HHN 弯曲振动 Q_1 都是反应过程中形成的模, 仅在过渡态附近有较大的变化, 在反应物和产物时不存在.

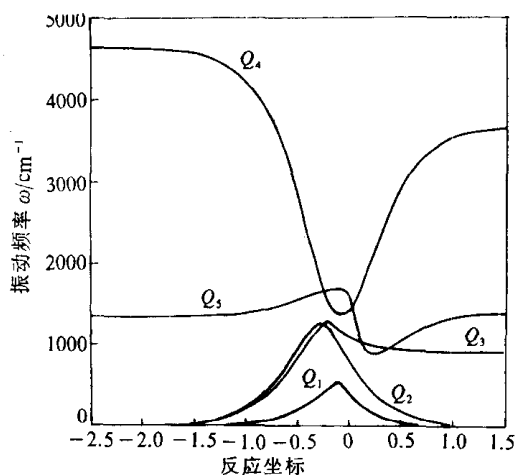


图 4 简正振动模的频率随反应坐标 S 的变化曲线

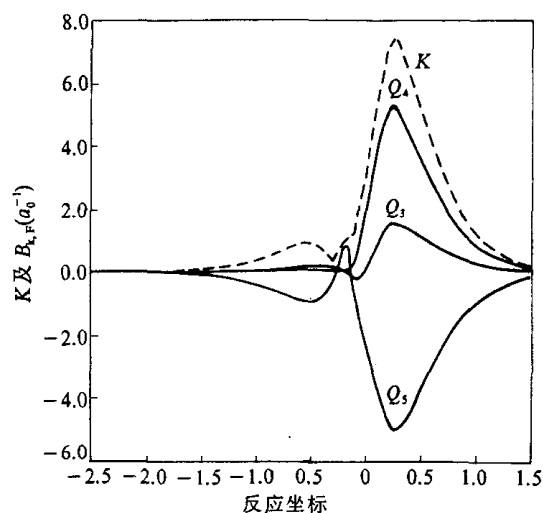


图 5 反应总曲率 K 及其主要的投影 $B_{K,F}$ 沿反应坐标 S 的变化曲线

从图 5 中可以得知, Q_4 (H—H 振动模) 与 IRC 运动在 $S \leq -0.25$ 前耦合作用都比较小, 在 $S > -0.25$ 以后由于参与反应, 耦合作用迅速变大, 成为耦合作用较大的振动模. 由于在反应过程中生成 Q_3 (HNO 弯曲振动模式), 所以 Q_3 模与 IRC 运动之间的耦合作用在 $S > 0.0$ 后较大. 同时, 由于反应过程中 N—O 键级的变化, Q_5 (N—O 振动模) 在整个反应过程中均与 IRC 运动有较大的耦合作用, 是反应总曲率的主要部分之一. 结合图 4 和图 5 可看出, H—H 振动频率 ω 随 S 变化最大, 而与 IRC 又有较大耦合作用, 如能设法提高 H_2 分子的活性 (如使 H_2 处于激发态等), 将有助于反应的进行.

2.2 $\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HNO} + \text{H}$ 热反应动力学研究

根据传统过渡态理论、变分过渡态理论, 本文计算研究了几个高温下反应 $\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HNO} + \text{H}$ 的反应速率常数, 所得的理论计算值与实验值分别列于表 4 中. 实验值系根据文献 [2] 中提出的反应速率常数表达式计算所得的. 本文中仅给出两种理论计算值: $K^\ddagger$, K^{CVT} , 它们分别表示为传统过渡态理论、变分过渡态理论反应速率常数 (由于反应温度很高, 理论计算

表 4 $\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HNO} + \text{H}$ 热反应速率常数计算值及实验值 ($\text{cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}$)

T/K	$K^\ddagger$	K^{CVT}	实验值 ^[2]
1 000	9.314(-24)	7.886(-24)	8.818(-24)
1 600	8.483(-19)	7.111(-19)	3.791(-19)
2 000	4.478(-17)	3.715(-17)	1.328(-17)
2 300	3.749(-16)	3.083(-16)	8.492(-17)
2 500	1.189(-15)	9.714(-16)	2.284(-16)
2 800	5.048(-15)	4.017(-15)	7.732(-16)
3 000	1.143(-14)	9.142(-15)	1.522(-15)
3 300	3.207(-14)	2.602(-14)	3.605(-15)

中忽略隧道效应和曲率作用)。从表 4 中可以看出,两种过渡态理论的计算值与实验值在 2 000 ~ 3 000 K(实验温度范围)这段比较宽的区间都比较好的相吻合,其中 K^{CVT} 与实验值吻合得最好。而 $K^\ddagger$ 值与实验值偏差较大,这说明传统过渡态理论过高地估计了反应的速率常数,其原因在于传统过渡态理论中的不返回的缺陷。

2.3 $\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HNO} + \text{H}$ 的振动选态反应动力学研究

本文计算研究了反应物 $\text{H}_2(n=1 \sim 6)$ 或 $\text{NO}(n=1)$ 时几个低温下的反应速率常数。由于反应在低温下进行,隧道效应和曲率作用不可忽略,本文除计算了 $K^\ddagger$ 及 K^{CVT} 外还计算了 $K^{\text{CVT/MEPSAG}}$ (变分过渡态理论+半经典绝热基态(SAG)隧道效应校正的反应速率常数)和 $K^{\text{CVT/SCSAG}}$ (变分过渡态理论+半经典绝热基态(SAG)下进行小曲率隧道效应校正的反应速率常数),计算所得的几种反应速率常数的理论值与现有的实验值分别列于表 5 中。限于篇幅表 5 仅给出 H_2 的 $n=4, 5, 6$, NO 的 $n=1$ 的选态反应速率常数。

表 5 $\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HNO} + \text{H}$ 振动选态反应速率常数计算值及实验值^{a)}
($\text{cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}$)

n_1, n_2	T/K	$K^\ddagger$	K^{CVT}	$K^{\text{CVT/MEPSAG}}$	$K^{\text{CVT/SCSAG}}$	实验值 ^[3]
4, 0	280	2.553(-27)	1.710(-27)	3.185(-22)	1.247(-15)	-
4, 0	295	1.632(-26)	1.112(-26)	5.429(-22)	1.307(-15)	-
4, 0	400	1.466(-22)	1.086(-22)	2.242(-20)	1.886(-15)	-
4, 0	600	8.151(-19)	6.485(-19)	5.746(-18)	4.153(-15)	-
5, 0	280	4.080(-20)	2.626(-20)	7.206(-16)	1.636(-13)	-
5, 0	295	1.122(-19)	7.362(-20)	8.063(-16)	1.648(-13)	(2±1)(-11)
5, 0	400	1.616(-17)	1.165(-17)	2.063(-15)	1.837(-13)	-
5, 0	600	1.874(-15)	1.466(-15)	1.429(-14)	2.706(-13)	-
6, 0	280	6.556(-13)	5.110(-13)	3.414(-10)	-	-
6, 0	295	7.748(-13)	6.095(-13)	2.167(-10)	-	(2±1)(-11)
6, 0	400	1.778(-12)	1.454(-12)	3.485(-11)	-	-
6, 0	600	4.165(-12)	3.499(-12)	1.388(-11)	-	-
0, 1	280	8.259(-57)	7.030(-57)	4.334(-54)	1.809(-50)	-
0, 1	295	1.667(-54)	1.426(-54)	4.583(-52)	1.442(-48)	-
0, 1	400	3.333(-43)	2.815(-43)	6.065(-42)	3.108(-39)	-
0, 1	600	1.410(-32)	1.292(-32)	4.681(-32)	2.138(-30)	-

a) n_1, n_2 代表 H_2 和 NO 的振动量子数

从表 5 的数据可以看到,随着 H_2 的振动量子数的增大,反应速率常数变得越来越大,意味着 H_2 分子变得越来越活泼,因而反应容易进行(已被实验^[3]所证实);而激发 NO , 反应速率常数反而减小,这是因为 NO 自由基本身结构所决定的,当 NO 受激发时振动加剧,使 NO 的偶

极矩加大,促使 N 的未配对电子的电子云收缩,因而活性降低,反应相对而言反而不易进行,这有待实验证实。

从表 5 中还可以得出以下结论:低温时,激发对反应速率的影响较大,而高温时,激发对反应速率的影响就相对较小。同时也可以看到,理论计算的反应速率常数与现有实验的 $\text{H}_2(n \geq 5) + \text{NO}(n=0) \rightarrow \text{HNO} + \text{H}$ 的反应速率常数较好地符合。对于低温反应,反应速率常数本文取 $K^{\text{CVT/SCSAG}}$ 。在实验温度 $T=295 \text{ K}$, $\text{H}_2(n=5), \text{NO}(n=0)$ 时 $K^{\text{CVT/SCSAG}} = 1.648 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}$ $\text{H}_2(n=6), \text{NO}(n=0)$ 时虽未得到 $K^{\text{CVT/SCSAG}}$, 但计算值 $K^{\text{CVT/MEPSAG}} = 2.167 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule} \cdot \text{s}$, 高于实验结果 $K = (2 \pm 1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule} \cdot \text{s}$ 。计算结果表明在实验中,若有少量振动态 $n > 5$ 已的氢分子存在,就可获得实验结果,这与实验事实 ($n \geq 5$) 相符。

为了说明 H_2 与 NO 在本反应过程中,具有选模性,本文对反应过程中的垂直于 IRC 运动的简正振动模式之间的耦合作用 $B_{K,K'}$ 进行了计算研究,所得的结果列于表 6 中。

$\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H} + \text{HNO}$ 反应在广义过渡态时具有 5 个垂直于 IRC 运动的简正振动模式,由于 Q_2 是面外振动模式,属于 A''

表 6 垂直于 IRC 运动的简正振动模之间的耦合作用 $B_{K,K'}$

S	$B_{1,3}$	$B_{1,4}$	$B_{1,5}$	$B_{3,4}$	$B_{3,5}$	$B_{4,5}$
-0.15	-0.285 7	-0.461 1	-0.827 2	0.107 4	0.667 2	0.792 6
-0.25	-0.209 1	-0.530 4	-0.043 1	0.047 7	0.768 7	-0.014 9
-0.35	0.288 1	0.294 0	-0.885 5	0.059 4	-0.330 9	-0.323 1
-0.45	0.191 3	-0.003 1	0.295 7	-0.008 5	0.025 9	-0.026 8
-0.65	0.069 4	0.077 7	0.053 9	-0.451 2	0.096 5	0.440 5
-1.05	-0.014 3	0.319 5	0.007 7	-0.014 4	0.051 2	-0.001 0
-1.55	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0
$-\infty$	0	0	0	0	0	0

对称性,其他 4 个模式属 A' 对称性,根据群论它与其它 4 个面内振动模式之间的耦合作用为 0,在表 6 中未列出。从表 6 中可以看出,在接近过渡态之前,各个简正振动模式之间的耦合作用均比较小,仅当接近过渡态时才增大,因此可以近似地把 H_2 与 NO 振动模式看成是可分离的模,符合 Truhlar 等的选态反应理论的前提条件。从本文前面计算研究 $\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H} + \text{HNO}$ 选态反应所得的反应速率常数与现有实验比较的结果,说明 Truhlar 等的选态反应理论对 $\text{AB} + \text{CD} \rightarrow \text{ABC} + \text{D}$ 直接型选态反应速率常数的研究具有可靠性,对这方面的工作具有指导意义。另一点要指出的是高振动激发态时,振动与电子耦合作用和基态振动与电子相互作用相比是大的,它会对 IRC 有影响,本文未考虑这个影响,更精确的计算还要考虑此种作用。

3 结论

(1) 本文用 UHF/6-31G 基组优化了反应 $\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H} + \text{HNO}({}^3A'')$ 的反应物、产物及过渡态的几何构型,并计算了该反应的活化能,活化能的计算值 (240.6 kJ/mol) 与实验值 (230.7^[1] kJ/mol, 236.5^[2] kJ/mol) 较好地符合。

(2) 通过 IRC 解析研究揭示,本反应实质上是 H_2 的一个 H 原子远离另一个原子而逐渐接近 NO 分子中的 N 原子,导致 H—H 键的断裂、H—N 键的生成及 N—O 键的键级变化。

(3) 在 IRC 研究的基础上,动力学的研究表明,基态反应速率常数的计算值与实验值近似一致。

(4) 通过过渡态前 $B_{K,K'}$ 计算说明 H—H 和 N—O 模是可分离的模。

(5) 有实验值数据的 $\text{H}_2(n \geq 5) + \text{NO} \rightarrow \text{H} + \text{HNO}$ 反应的高振动选态反应的理论计算速率常数与实验值比较好地符合。

参 考 文 献

- 1 Ando H, Asaba T. Rate constants of elementary reactions in the high temperature system of nitric oxide and hydrogen. *Inter J Chem Kinet*, 1976, VIII: 259
- 2 Tsang W, Herron J T. Chemical kinetic data base for propellant combustion. I. reactions involving nitrogen oxides (NO , NO_2 and N_2O), nitrosyl hydride, nitrous and hydrocyanic acid. *J Phys Chem Ref Data*, 1991, 20(4): 609
- 3 Dodonov A, Zelenov V. Mass-spectrometric investigation of the reactions $\text{H}_2(V \geq 5) + \text{NO}$ and $\text{H} + \text{HNO}$. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1980, 252(3): 642
- 4 Fukui K. A formulation of the reaction coordinate. *J Phys Chem*, 1970, 74: 4 161
- 5 Miller W H, Handy N C, Adams J E. Reaction path Hamiltonian for polyatomic molecules. *J Chem Phys*, 1980, 72(1): 99
- 6 Isaacson A D, Truhlar D G. Polyatomic canonical variational theory for chemical reaction rates. Separable-mode formalism with application to $\text{OH}(n_{\text{OH}}) + \text{H}_2(n_{\text{HH}}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$. *J Chem Phys*, 1982, 76(3): 1 380
- 7 Truhlar D G, Isaacson A D. Statistical-diabatic model for state-selected reaction rates. Theory and application of vibrational-mode correlation analysis to $\text{OH}(n_{\text{OH}}) + \text{H}_2(n_{\text{HH}}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$. *J Chem Phys*, 1982, 77(7): 3 516
- 8 Binkley J S, Whiteside R A, Krishnan R *et al.* Gaussian 80, program no. 406 QCPE. Bloomington: Indiana University, 1980
- 9 Schmidt M W, Boatz J A, Baldridge K K *et al.* QCPE Bulletin, 1987, 7: 115
- 10 Ishida K, Morokuma K, Komornicki A. The intrinsic reaction coordinate. An abinitio calculation for $\text{HNC} \rightarrow \text{HCN}$ and $\text{H}^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}^-$. *J Chem Phys*, 1977, 66(5): 2 153
- 11 Isaacson A D, Truhlar D G, Rai S N *et al.* POLYRATE: a general computer program for variational transition state theory and semiclassical tunneling calculations of chemical reaction rates. *Comput Phys Commun*, 1987, 47(1): 91
- 12 姚允斌, 解 涛. 物理化学手册. 上海: 上海科技出版社, 1985. 119
- 13 Ellis H B, Ellison J, Ellison G B. Photoelectron spectroscopy of HNO^- and DNO^- . *J Chem Phys*, 1983, 78(11): 6 541
- 14 Washida N, Akimoto H, Okuda M. HNO formed in the $\text{H} + \text{NO} + \text{M}$ reaction system. *J Phys Chem*, 1978, 82(21): 2 293