

# 多维微正则蒙特卡罗方法计算异氰酸 $S_0 \rightarrow T_1$ 系间窜跃速率

张凤<sup>①②</sup>, 方维海<sup>①\*</sup>, 罗毅<sup>②</sup>, 刘若庄<sup>①</sup>

① 北京师范大学大学化学学院, 北京 10085

② Theoretical Chemistry, School of Biotechnology, Royal Institute of Technology, S-10691 Stockholm, Sweden

\* 通讯作者, E-mail: [fangwh@bnu.edu.cn](mailto:fangwh@bnu.edu.cn)

收稿日期: 2009-08-09; 接受日期: 2009-09-03

**摘要** 推导了通用的坐标空间多维蒙特卡罗微正则非绝热速率计算公式, 并应用于计算异氰酸基态( $S_0$ )到第一激发三态( $T_1$ )的系间窜跃(ISC)速率. 在CCSD水平上构建了一, 二, 三维势能面用于蒙特卡罗抽样. 计算所得 $S_0 \rightarrow T_1$  ISC速率与实验符合较好, 因此可以预期多维蒙特卡罗微正则非绝热速率理论将成为计算多原子分子非绝热反应速率的有效手段之一.

**关键词**

多维蒙特卡罗微正则非绝热速率理论  
系间窜跃  
异氰酸  
非绝热跃迁

## 1 引言

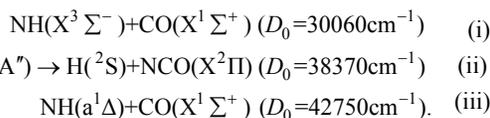
非绝热单分子反应速率的计算是理论化学界长期存在的关键问题之一. 通常假设单分子非绝热过程沿着一个特殊的“反应坐标”方向发生, 即垂直于交叉面的方向<sup>[1-6]</sup>. 根据这一假设, 单分子非绝热反应速率可以用所谓的非绝热RRKM理论计算<sup>[1,2]</sup>, 即在经过Rice, Ramsperg, Kassel以及Marcus等人发展完善的绝热RRKM理论基础上<sup>[7-9]</sup>, 将非绝热跃迁中的最小能量交叉点类比为绝热RRKM理论中的“过渡态”. 这一方法的优势在于不需要势能面的所有信息, 反应速率只与最小能量交叉点(MECP)相关, 而非绝热跃迁几率由垂直于交叉面的方向决定. 然而, 事实上交叉面是核坐标的复杂函数, 这一认为非绝热速率常数完全由最小能量交叉点决定的假设对于某些体系将带来不可忽视的误差<sup>[4,10]</sup>. Truhlar曾总结得出一维模型对于系间窜跃速率计算很可能是不足够准确的<sup>[10]</sup>.

Marks和Thompson<sup>[11,12]</sup>发展了计算非绝热单分子反应速率常数的统计方法, 他们将速率常数表达成相空间内通过“过渡态”(即两个非绝热势能面交叉点)的含权重因子流量. 交叉空间内每一相空间点的权重由非绝热跃迁几率给出. 有效微正则蒙特卡罗抽样方法(efficient microcanonical Monte Carlo sampling)被用于得到相空间点的坐标和动量<sup>[13]</sup>. 在蒙特卡罗过渡态理论(Monte Carlo transition state theory)中, 反应速率与交叉势能面而不仅仅是最低能量交叉点(minimum energy crossing point, MECP)有关, 交叉空间由基于两个相互交叉的非绝热势能面的蒙特卡罗抽样产生.

赵仪等推导了非绝热化学反应热反应速率常数的半经典正则非绝热速率公式<sup>[14]</sup>. 在他们的工作中, 整个交叉势能面都被纳入考虑范围, 而不是仅仅认为交叉只发生在MECP点. 赵等利用分离哈密顿的方法, 将相空间积分中的动量变量解析积分, 最后速率

公式被表达成坐标空间积分. 文章中也提及了微正则非绝热速率常数的计算, 但只有累积几率 (cumulative probability) 的计算公式, 而没有推导计算速率常数的公式. 受这一工作启发, 我们引入了微正则分布函数, 并同样分离哈密顿得到了坐标空间内的微正则非绝热速率常数公式. 传统的非绝热反应蒙特卡罗研究中, 势能面通常被拟合解析函数, 而对于真实多原子反应体系, 这一拟合是十分困难的<sup>[12,14]</sup>. 我们采用从头算方法构造了两个绝热势能面的一、二和三维数值网格模型, 使得蒙特卡罗抽样在数值势能网格中进行. 对于抽样过程中产生的构型, 势能由三次样条插值算法产生.

异氰酸(HNCO)作为一个简单的四原子分子体系, 其光解离过程为光化学机理的研究提供了一个极好的范例<sup>[15-20]</sup>. HNCO受激至第一激发单态S<sub>1</sub>态后可能通过以下 3 条途径发生解离:



当有效能在通道(ii)的阈值(38370 cm<sup>-1</sup>, 458.9 kJ/mol)附近或低于此阈值时, 实验和理论研究发现自旋禁阻的通道(i)是效率最高的光解离途径<sup>[15-20]</sup>. 这一自旋禁阻过程的机理已被证明是 S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub> → T<sub>1</sub> → <sup>3</sup>NH + CO, 意味着S<sub>0</sub>→T<sub>1</sub>ISC过程对于T<sub>1</sub>态上的解离反应是决速步, 在HNCO的光解离机理中起着至关重要的作用<sup>[15-19]</sup>. B3LYP方法得到了形成<sup>3</sup>NH+CO的反应势垒为 1500 cm<sup>-1</sup> (17.9 kJ/mol)<sup>[20]</sup>, 而CASPT2 水平计算得到的垒高为 32.6 kJ/mol<sup>[18]</sup>. S<sub>0</sub>/T<sub>1</sub>交叉点理论上被确定位于三态上C—N解离反应过渡态区域<sup>[16,19,20]</sup>. 光诱导荧光泵浦实验预测S<sub>0</sub>→T<sub>1</sub>ISC速率的下限是 10<sup>10</sup> s<sup>-1</sup><sup>[17]</sup>. 我们利用多维微正则非绝热蒙特卡罗方法计算了HNCO分子S<sub>0</sub>→T<sub>1</sub>系间窜跃速率, 从而研究多维势能面对于反应速率计算的重要性.

## 2 微正则蒙特卡罗非绝热速率理论

绝热单分子过渡态理论(即RRKM理论)给出微正则速率常数为<sup>[21]</sup>,

$$k(E) = \frac{N(E)}{h\rho(E)}, \quad (1)$$

式中 N(E)为总能量为 E 时的累积反应几率,

$$N(E) = 2\pi\hbar h^{-F} \int dp \int dq \delta[E - H(p, q)] \times \frac{\partial f}{\partial q} \times \frac{p}{\mu} \times h \left[ \left( \frac{\partial f_0}{\partial q} \right) \cdot p \right], \quad (2)$$

在公式(2)中, H(p,q)是总的经典哈密顿函数, f<sub>0</sub>(q)是用来定义分割势能面S<sub>0</sub>的坐标函数

$$S_0: \quad f_0(q)=0$$

h(x)是单位阶跃函数. F 代表自由度的数目, 对于 N 原子体系而言 F=3N.

在非绝热情况下, 非绝热RRKM理论给出了非绝热速率常数<sup>[1,5,22,23]</sup>

$$k(E) = \frac{N^{\neq}(E)}{h\rho(E)} \quad (3)$$

其中N<sup>≠</sup>(E)代表微正则非绝热累积反应几率<sup>[14]</sup>.

$$N^{\neq}(E) = 2\pi\hbar h^{-F} \int dp \int dq \delta[E - H(p, q)] \times \delta[f_0(q)] \times \left| \nabla_q f(q) \right| \times \frac{p}{\mu} \times P_{NA} \left[ \left( \frac{\partial f_0}{\partial q} \right) \cdot p \right], \quad (4)$$

与公式(2)相比, 因子 2 的出现是由于沿着或逆着反应坐标方向的势能面跳跃都会对非绝热跃迁速率有贡献. μ<sub>⊥</sub>是垂直于交叉面方向的简正模式的折合质量. 若在推导中应用质量权重的笛卡尔坐标, μ将隐含在公式(4)中. 通过对 δ[E - H(p, q)] 函数进行Laplace变换, 可以将N<sup>≠</sup>(E)表达成只包含坐标空间积分的形式(参考文献<sup>[14]</sup>附录)

$$N^{\neq}(E) = 2 \times (2\pi\hbar)^{-F+1} \frac{(2\pi)^{(F-1)/2}}{\Gamma(\frac{F-1}{2})} \int dq \times \delta[f_0(q)] \times \quad (5)$$

$$\left| \nabla_q f(q) \right| \int_0^E dE_{\perp}(q) [E - E_{\perp}(q)]^{\frac{F-3}{2}} P_{NA} [E_{\perp}(q)],$$

其中 E(q) = V(q) + p<sub>⊥</sub><sup>2</sup>/2, p<sub>⊥</sub>是垂直于交叉空间的动量分量.

公式(3)中的ρ(E)是反应物在单位能量间隔的态密度<sup>[12]</sup>

$$\rho(E) = \frac{1}{h^F} \int dp dq \delta[E - H(p, q)] \quad (6)$$

与 N(E)相似, 我们可以通过 Laplace 变换将 ρ(E)表达成空间坐标积分的形式

$$\rho(E) = \frac{1}{h^F} \frac{(2\pi)^{F/2}}{\Gamma(\frac{F}{2})} \int [E - V(q)]^{\frac{F-2}{2}} dq \quad (7)$$

联立公式(5)和(7)以及(3), 最终可以得到微正则非绝热速率常数公式

$$k(E) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{\Gamma(\frac{F}{2})}{\Gamma(\frac{F-1}{2})} \quad (8)$$

$$\frac{\int dq \delta[f(q)] |\nabla_q f(q)| \int_0^E dE_{\perp}(q) [E - E_{\perp}(q)]^{\frac{F-3}{2}} P_{NA}[E_{\perp}(q)]}{\int [E - V(q)]^{\frac{F-2}{2}} dq}$$

为了应用蒙特卡罗方法, 定义分布函数  $d$  为

$$d = \frac{[E - V(q)]^{\frac{F-2}{2}}}{\int [E - V(q)]^{\frac{F-2}{2}} dq} \quad (9)$$

最后, 积分式(8)的蒙特卡罗求和式可以写成

$$k(E) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{\Gamma(\frac{F}{2})}{\Gamma(\frac{F-1}{2})} \frac{1}{N} \frac{1}{2\varepsilon} \sum_i \delta_i \frac{|\nabla f(q_i)|}{[E - V(q_i)]^{\frac{F-2}{2}}} \times \int_0^E dE_{\perp}(q_i) [E - E_{\perp}(q_i)]^{\frac{F-3}{2}} P_{NA}[E_{\perp}(q_i)] \quad (10)$$

式中  $\Gamma(x)$  是 gamma 函数,  $N$  是蒙特卡罗过程中产生的总的态的数目,  $2\varepsilon$  是在交叉点附近选择的一个小能量宽度, 用来近似代替  $\delta$  函数  $\delta[f(q)]$ ,  $|\nabla f(q_i)|$  代表在落入交叉空间的第  $i$  构型处两个非绝热势能面的能量梯度差, 即  $|\partial V_1 / \partial q - \partial V_2 / \partial q|$ ; 对于满足  $-\varepsilon \leq V_1 - V_2 \leq \varepsilon$  的构型  $\delta_i = 1$ , 否则  $\delta_i = 0$ .  $P_{NA}[E(q)]$  是非绝热跃迁几率, 可由著名的 Landau-Zener 公式<sup>[24,25]</sup>或其他形式<sup>[26,27]</sup>给出. 本文应用 Landau-Zener 几率公式

$$P_{NA}^{Landau-Zener} = \frac{2\pi V_{12}^2}{h\Delta F} \sqrt{\frac{\mu_{\perp}}{2(E - E_C)}} \quad (11)$$

在我们的程序中, 折合质量  $\mu_{\perp}$  隐含在质量权重笛卡尔坐标中.  $V_{12}$  代表 ISC 过程非绝热自旋-轨道耦合系数,  $h$  是 Planck 常数,  $(E - E_C)$  是垂直于交叉面方向的有效动能,  $\Delta F$  是两绝热势能面的梯度差的模  $|\partial V_1 / \partial q - \partial V_2 / \partial q|$ .

### 3 HNCO 分子 $S_0 \rightarrow T_1$ ISC 速率

#### 3.1 势能面

我们基于 cc-pVTZ 基组利用 CCSD 方法优化得到了  $S_0$ ,  $T_1$  态的平衡构型, 以及  $T_1$  态上 C—N 解离过渡态的结构, 在图 1 中给出, 同时给出了相关的键参数及

相对能量. HNCO 分子的基态具有准线性的 N—C—O 结构, N—C—O 键角呈  $172.9^\circ$ , 而  $T_1$  态的 N—C—O 键角为  $122.0^\circ$ . 对于优化的  $T_1$  态 C—N 解离过渡态, C—N 键长为  $0.199 \text{ nm}$ , N—C—O 键角变成  $119.2^\circ$ . 因此, 在解离过程中, C—N 键的拉伸将始终伴随着 N—C—O 键角的巨大变化, 而随着分子从  $S_0$  电子态跃迁到  $T_1$  态再到  $T_1$  过渡态, N—H 和 C—O 键长只有微小变化. 优化的分子结构为我们构建二维势能面提供了明确的线索, 以  $(R_{CN}, A_{NCO})$  为变量的二维势能面可以为计算非绝热的 C—N 机理反应速率常数提供可靠的支持. CCSD/cc-pVDZ 水平的  $T_1$  态 C—N 解离势垒为  $21.8 \text{ kJ/mol}$  (包含零点能校正), 比 DFT(B3LYP) 计算结果稍高<sup>[20]</sup>. 众所周知, DFT 计算常常低估反应势垒. 图 2 中的一维非绝热势能曲线(实线)是基于 CCSD/cc-pVDZ 逐点优化结构并经过 CCSD/cc-pVTZ 单点能校正计算得到的. 相应的绝热势能由以下关系式得到<sup>[14,27]</sup>

$$W_{1,2} = \frac{1}{2}[V_1 + V_2] \pm \sqrt{(V_1 - V_2)^2 + 4V_{12}^2}, \quad (12)$$

也同时显示在图 2 中(虚线). 图 2 的右下方是放大的交叉空间. 由图可以看出,  $S_0$  和  $T_1$  态的交叉点位于  $T_1$  态 C—N 解离过渡态区域, 与之前的理论研究一致<sup>[19,20]</sup>. 该 CCSD/cc-pVTZ 水平势能曲线为一维蒙特卡罗抽样程序和 ISC 速率常数计算建立了基础. 考虑到避免交叉的物理图像, 蒙特卡罗抽样在上方绝热势能曲线上进行.

为研究多维势能面对非绝热反应速率的影响, 我们同样采用 CCSD/cc-pVDZ 水平的平缓势能面扫描和 CCSD/cc-pVTZ 单点能校正的方法构造了以 C—N 键长和 N—C—O 键角为变量的二维势能面. 在扫描过程中, C—N 键长从  $0.12 \text{ nm}$  拉伸至  $0.26 \text{ nm}$ , 变化步长取为  $0.005 \text{ nm}$ ; N—C—O 键角从  $100^\circ$  变化到  $180^\circ$ , 步长为  $5^\circ$ . 每一个电子态的势能面包含  $493$  个格点. 图 3 给出了二维非绝热  $S_0$ ,  $T_1$  态势能面, 同时在图中标出了交叉势能面. 可以清楚的看出, C—N 伸缩振动和 N—C—O 弯曲振动协同决定了  $S_0$ ,  $T_1$  态的交叉面性质.

另外, 为了研究 H—N 伸缩振动与 C—N 伸缩振动以及 N—C—O 弯曲振动模式之间的耦合, 我们还选择了 H—N 键长作为第三维坐标构建了三维势能

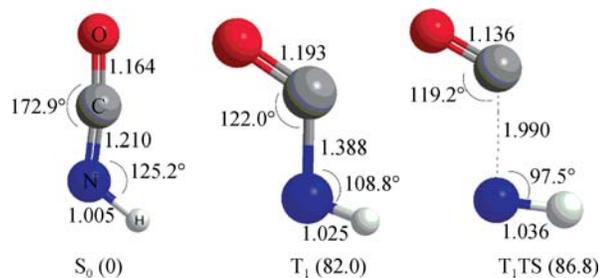


图 1 HNCO 分子  $S_0$ ,  $T_1$  和  $T_1TS$  结构

括号中是相对能量. 键长: nm, 能量: kJ/mol

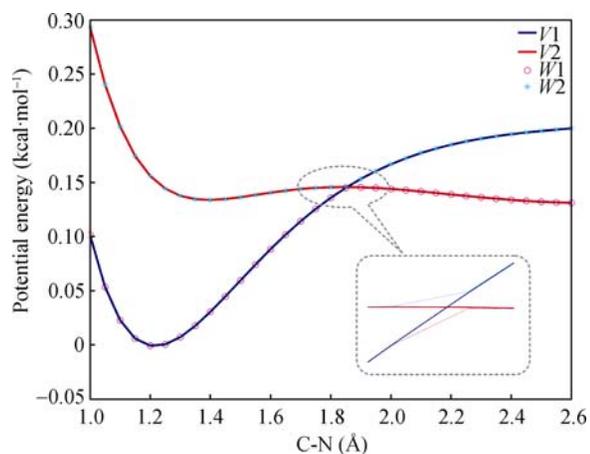


图 2 CCSD/cc-pVTZ//CCSD/cc-pVDZ 水平一维  $S_0$ ,  $T_1$  态势能面  $V_i$  代表非绝热势能面,  $W_i$  代表绝热势能面. 右下角: 放大的交叉空间

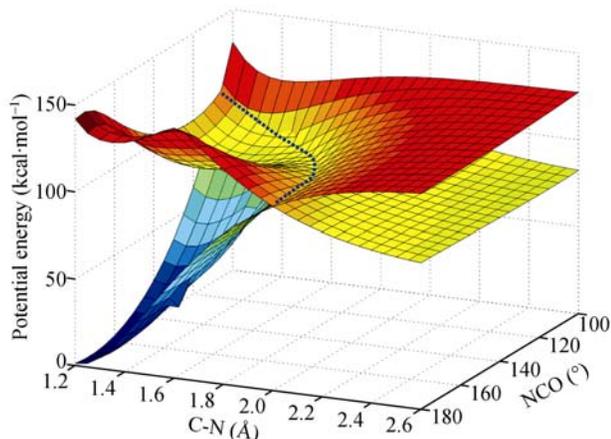


图 3 CCSD/cc-pVTZ//CCSD/cc-pVDZ 水平二维  $S_0$ ,  $T_1$  态势能面

蓝色虚线代表交叉面

面. 考虑到计算成本, CCSD/cc-pVDZ 方法被用来计算以  $(R_{CN}, R_{NH}, A_{NCO})$  为变量的三维势能面. 三维格点

中,  $R_{NH}$  从 0.1 nm 变化到 0.31 nm,  $R_{CN}$  和  $A_{NCO}$  的取值范围与二维势能面相同. 图 4 给了 N—C—O 键角固定在  $175^\circ$  时的二维势能截面图. 以上所有从头算计算均采用 Gaussian 03 程序包<sup>[28]</sup>.

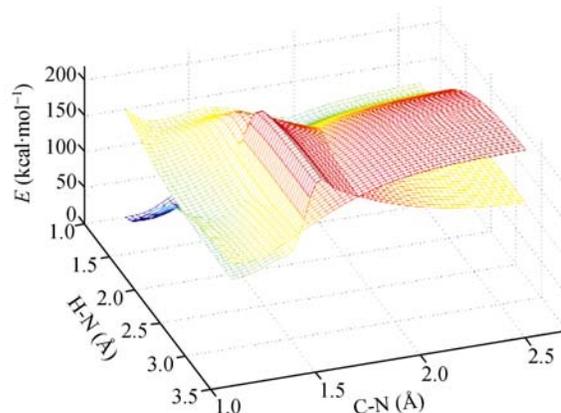


图 4 三维势能面二维截面图 ( $A_{NCO}$  固定为  $175^\circ$ )

### 3.2 蒙特卡罗抽样过程

蒙特卡罗抽样过程按如下程序进行: 以 HNCO 分子的基态平衡构型为初始结构, 选择  $N=1 \times 10^5$  次随机移动作为“孵化”过程以消除初始结构的影响; 随后随机产生  $N=2 \times 10^5$  个构型参与式 (10) 中蒙特卡罗抽样取和计算速率常数. 为简便起见, 在抽样过程中, C 原子坐标被固定作为原点, H, N, O 原子坐标在保持分子  $C_s$  平面对称性的限制下随机变化. 由公式 (12) 中分布函数我们得到权重判据  $W_i$  为:

$$W_i \propto \frac{E - W_1(q_i)}{2}, \quad (13)$$

对于抽样过程中每一个落入反应空间的构型, 将调用计算统计权重因子的子程序来判断构型是否被蒙特卡罗抽样程序接受. 光激发 HNCO 体系的反应空间被定义为那些同时满足  $0.1 \text{ nm} \leq R_{NH} \leq 0.31 \text{ nm}$ ,  $0.12 \text{ nm} \leq R_{NC} \leq 0.26 \text{ nm}$  以及  $100^\circ \leq A_{NCO} \leq 180^\circ$  条件的构型. 对于每一个被权重判据接受的结构, 计算  $S_0$  和  $T_1$  电子态的能量, 判断该构型是否落在交叉区域内. 判断依据如下: 如果两个互相交叉的势能面能量差  $|V_1 - V_2|$  小于前文所述能量间隔  $2\varepsilon$ , 则该构型被认为在交叉空间内. CASSCF 方法计算最小能量交叉点处自旋-轨道耦合因子为  $15 \text{ cm}^{-1}$  (约  $0.18 \text{ kJ/mol}$ )<sup>[16]</sup>, 这里我们定义  $\varepsilon$  为  $0.52 \text{ kJ/mol}$ . 由于在势能面交叉空间附近很窄的区域内电子态的性质不会有很大变化, 因

此假设自旋-轨道耦合系数为常数在理论上是可以接受的<sup>[4]</sup>. 最后, 我们对所有交叉空间内的构型代入公式(10)中进行蒙特卡罗求和计算.

## 4 结果和讨论

我们在不同理论水平上计算了有效能为反应通道(ii)的阈值(458.9 kJ/mol)时, HNCO分子 $S_0 \rightarrow T_1$ 系间窜跃的速率常数, 结果在表 1 中列出. 我们发现基组由cc-pVDZ变为cc-pVTZ对反应速率值的影响很小. 由于计算机时的限制, 我们只有CCSD/cc-pVDZ水平的三维势能面, 在下文中我们采用cc-pVDZ基组的速率计算结果进行比较讨论. 当总能量为 458.9 kJ/mol 时, 基于一维势能曲线的微正则蒙特卡罗速率公式得到的 $S_0 \rightarrow T_1$ ISC速率为  $6.17 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ . 我们同样计算了基于以C—N键长和N—C—O弯曲键角为变量的二维势能面的ISC速率, 结果为  $2.19 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ , 可见相比与一维势能面, 二维势能面带来了ISC速率理论计算值的显著提高. 若在高维蒙特卡罗抽样过程中同时考虑H—N伸缩振动, 计算出的ISC速率相对于二维势能面没有明显变化. 因此, 我们可以得出结论, 在 $S_0 \rightarrow T_1$ 系间窜跃过程中, N—C—O弯曲振动与C—N伸缩振动模式具有较强耦合, 而H—N伸缩振动对于ISC速率影响很小. 前人的实验研究只给出了HNCO体系在有效能接近 $D_0(\text{H}+\text{NCO})$ 时 $S_0 \rightarrow T_1$ 系间窜跃速率的下限在  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ 或更快的量级上<sup>[15]</sup>. 我们二维和三维势能面的计算结果符合正确的时间量级. 另外, 我们在相同的理论水平上还计算了 $S_0$ 态上H—N解离的绝热RRKM速率, 结果接近零. 这意味着有效能接近 $D_0(\text{H}+\text{NCO})$ 时, 基态上的H—N解离远远不能与通过 $S_0 \rightarrow T_1$ 系间窜跃发生的自旋禁阻的三态C—N解离竞争.

表 1 基于不同势能面的HNCO  $S_0 \rightarrow T_1$  ISC 速率

	ISC 速率 ( $\text{s}^{-1}$ ) <sup>a)</sup>	ISC 速率 ( $\text{s}^{-1}$ ) <sup>b)</sup>
一维	$6.17 \times 10^9$	$6.62 \times 10^9$
二维	$2.19 \times 10^{10}$	$2.37 \times 10^{10}$
三维	$2.52 \times 10^{10}$	—

a) CCSD/cc-pVDZ PES, b) CCSD/cc-pVTZ PES

需要特别强调的是我们的一、二、三维模型速率计算完全基于相同的理论水平. 二维模型考虑了两个互相耦合的简正坐标对势能面的影响, 为体系ISC跃迁提供了一个“峡谷”形状的通道, 而一维模型只能给出唯一的能量最陡反应途径. 即在二维模型中交叉空间是一条交叉势能曲线(如图 3 中虚线所示), 而在一维模型里交叉空间只能是唯一的一点. 可以看出, 两个耦合的振动模式协同地决定了交叉势能面的性质. 如果在势能面中考虑三个或更多耦合的简正坐标, 交叉空间将变成复杂的超曲面. 正如Truhlar等人指出的<sup>[4,10]</sup>, 简单的一维模型对于描述由自旋-轨道耦合引起的非绝热跃迁很可能是不充分的. 将一维直接非绝热过渡态理论应用于简单自旋禁阻反应  $\text{CH}(^2\Pi) + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}(^4S)$  的失败经验表明, 即使对于最简单的自旋禁阻跃迁, 仍有可能涉及到超过一维的自由度<sup>[4]</sup>. 我们的计算显示, 对于HNCO体系 $S_0 \rightarrow T_1$ ISC速率计算, 一维模型相比与二维模型至少低估了 4 倍. 这显然是由于简单的一维模型忽视了整个交叉空间的影响, 而只考虑了最小能量交叉点. 对于多原子体系, 多个自由度之间的混合将比简单的分子更加明显, 因此不止一个坐标将对非绝热跃迁产生重要影响. 本文中的坐标空间的多维蒙特卡罗微正则非绝热速率公式为计算复杂的多原子分子体系ISC非绝热跃迁速率提供了一个有效途径.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(批准号: 20720102038)资助, 特此致谢.

## 参考文献

- Lorquet J C, Leyh-Nihant B. Nonadiabatic unimolecular reactions. 1. A statistical formulation for the rate constants. *J Phys Chem*, 1988, 92: 4778—4783 [\[DOI\]](#)
- Remacle F, Deharent D, Lorquet J C. Nonadiabatic unimolecular reactions. 2. Isotope effects on the kinetic energy release. *J Phys Chem*, 1988, 92: 4784—4787 [\[DOI\]](#)

- 3 Jasper A W, Zhu C Y, Nangia S, Truhlar D G. Introductory lecture: Nonadiabatic effects in chemical dynamics. *Faraday Discuss*, 2004, 127: 1—22 [DOI](#)
- 4 Cui Q, Morokuma K, Bowman J M, Klippenstein S J. The spin-forbidden reaction  $CH(^2\Pi)+N_2\rightarrow HCN+N(^4S)$  revisited. II. Non-adiabatic transition state theory and application. *J Chem Phys*, 1999, 110: 9469—9482 [DOI](#)
- 5 Harvey J M, Aschi M. Spin-forbidden dehydrogenation of methoxy cation: A statistical view. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1: 5555—5563 [DOI](#)
- 6 Harvey J N, Aschi M. Modelling spin-forbidden reactions: Recombination of carbon monoxide with iron tetracarbonyl. *Faraday Discuss*, 2003, 124: 129—143 [DOI](#)
- 7 Rice O K, Ramsperger H C. Theories of unimolecular gas reactions at low pressures. *J Am Chem Soc*, 1927, 49: 1617—1629.
- 8 Kassel L S. Studies in homogeneous gas reactions. II. Introduction of quantum theory. *J Phys Chem*, 1928, 32: 1065—1079 [DOI](#)
- 9 Marcus R, Rice O K. The kinetics of the recombination of methyl radicals and iodine atoms. *J Phys Colloid Chem*, 1951, 55: 894—908 [DOI](#)
- 10 Truhlar D G. Chemical reaction theory: summarizing remarks. *Faraday Discuss*, 1998, 110: 521—535 [DOI](#)
- 11 Marks A J, Thompson D L. A phase-space theory and Monte Carlo sampling method for studying nonadiabatic unimolecular reactions. *J Chem Phys*, 1992, 96: 1911—1918 [DOI](#)
- 12 Marks A J. Nonadiabatic transition-state theory: A Monte Carlo study of competing bond fission process in bromoacetyl chloride. *J Chem Phys*, 2001, 114: 1700—1708 [DOI](#)
- 13 Schranz H W, Nordholm S, Nyman G. An efficient microcanonical sampling procedure for molecular systems. *J Chem Phys*, 1991, 94: 1487—1498 [DOI](#)
- 14 Zhao Y, Mil'nikov G, Nakamura H. Evaluation of canonical and microcanonical nonadiabatic reaction rate constants by using the Zhu-Nakamura formulas. *J Chem Phys*, 2004, 121: 8854—8860 [DOI](#)
- 15 Conroy D, Artsov V, Feng L, Sanov A, Reiler H. Competitive pathways via nonadiabatic transitions in photodissociation. *Acc Chem Res*, 2001, 34: 625—632 [DOI](#)
- 16 Kaledin A L, Cui Q, Heaven M C, Morokuma K. *Ab initio* theoretical studies on photodissociation of HNCO upon  $S_1(^1A'')\leftarrow S_0(^1A')$  excitation: The role of internal conversion and intersystem crossing. *J Chem Phys*, 1999, 111: 5004—5016 [DOI](#)
- 17 Zyianov M, Droz-Georget Th, Reisler H. Fragment recoil anisotropies in the photoinitiated decomposition of HNCO. *J Chem Phys*, 1999, 110: 2059—2068 [DOI](#)
- 18 Zyrianov M, Sannov A, Droz-Georget Th, Reisler H. Photoinitiated decomposition of HNCO near the H+NCO threshold: Centrifugal barriers and channel competition. *J Chem Phys*, 1999, 110: 10774—10783 [DOI](#)
- 19 Fang W H, You X Z, Yin Z. Theoretical studies on photolysis and pyrolysis of isocyanic acid. *Chem Phys Lett*, 1995, 238: 236—242 [DOI](#)
- 20 Mebel A M, Luna A, Lin M C, Morokuma K. A density functional study of the global potential energy surfaces of the [H, C, N, O] system in singlet and triplet states. *J Chem Phys*, 1996, 105: 6439—6454 [DOI](#)
- 21 Miller W H. Tunneling corrections to unimolecular rate constants, with application to formaldehyde. *J Am Chem Soc*, 1979, 101: 6810—6814
- 22 Miller W H, Schwartz S D, Tromp J W. Quantum mechanical rate constants for bimolecular reactions. *J Chem Phys*, 1983, 79: 4889—4898 [DOI](#)
- 23 Zhang F, Ding W J, Fang W H. Combined nonadiabatic transition state theory and *ab initio* molecular dynamics study on selectivity of the  $\alpha$  and  $\beta$  bond fissions in photodissociation of bromoacetyl chloride. *J Chem Phys*, 2006, 125: 184305 [DOI](#)
- 24 Landau L D. On the theory of transfer of energy at collisions II. *Phys Z Sowjetunion*, 1932, 2: 46—51
- 25 Zener C. Non-adiabatic crossing of energy levels. *Proc R Soc London Ser A*, 1932, 137: 696—702 [DOI](#)
- 26 Delos J B, Thorson W R. Studies of the potential-curve-crossing problem. II. General theory and a model for close crossing. *Phys Rev A*, 1972, 6: 728—745 [DOI](#)
- 27 Nakamura H. *Nonadiabatic Transitions: Concepts, Basic Theories and Applications* World Scientific Publishing Co. Pte Ltd, 2002
- 28 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M, Cheeseman A J R, Zakrzewski V G, Montgomery J A, Stratmann R E, Burant J C, Dapprich S, Millam J M, Daniels A D, Kudin K N, Strain M C, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Men-nucci B, Promelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson G A, Ayala P Y, Cui Q, Morokuma K, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Cioslowski J, Ortiz J V, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Gonzalez C, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B G, Chen W, Wong M W, Andres J L, Head-Gordon M, Replogle E S, Pople J A. Gaussian 03, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford

CT, 2004

## A multi-dimensional microcanonical Monte Carlo study of $S_0 \rightarrow T_1$ intersystem crossing of isocyanic acid

ZHANG Feng<sup>1,2</sup>, FANG WeiHai<sup>1\*</sup>, LUO Yi<sup>2</sup> & LIU RuoZhuang<sup>1</sup>

1 College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2 Theoretical Chemistry, School of Biotechnology, Royal Institute of Technology, S-10691 Stockholm, Sweden

**Abstract:** A general formula for multi-dimensional Monte Carlo microcanonical nonadiabatic rate constant expressed in configuration space is applied to calculate the rate of intersystem crossing (ISC) between the ground ( $S_0$ ) and first excited triplet ( $T_1$ ) states for isocyanic acid. One-, two- and three-dimensional potential energy surfaces are constructed by the CCSD calculations, which are used for Monte Carlo sampling. The calculated  $S_0 \rightarrow T_1$  ISC rate is in good agreement with experimental findings, which gives us a reason to expect that the multi-dimensional Monte Carlo microcanonical nonadiabatic rate theory is one of very effective methods for calculating nonadiabatic transition rate of a polyatomic molecule.

**Keywords:** multi-dimensional Monte Carlo microcanonical nonadiabatic rate theory, intersystem crossing, isocyanic acid, nonadiabatic transition