

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022050501

丁保君, 姜琦, 夏德铭, 等. 气相氢氟烃和氢氟烯烃与·OH反应的量子化学计算方法筛选[J]. 环境化学, 2023, 42(10): 3256-3264.

DING Baojun, JIANG Qi, XIA Deming, et al. Screening of quantum chemical method for the reactions of hydrofluorocarbons and hydrofluoroolefins with ·OH in the Atmosphere[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (10): 3256-3264.

气相氢氟烃和氢氟烯烃与·OH反应的量子化学计算方法筛选*

丁保君^{1**} 姜琦¹ 夏德铭² 马芳芳² 陈景文²

(1. 大连理工大学化工学院, 大连, 116024; 2. 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连市化学品风险防控及污染防治技术重点实验室, 大连理工大学环境学院, 大连, 116024)

摘要 氢氟烃 (HFCs) 和氢氟烯烃 (HFOs) 常被用作氢氯氟烃的替代物. 为评估 HFCs 和 HFOs 是否可以理想替代氢氯氟烃, 需要对其大气转化进行充分研究, 尤其需要充分了解其大气持久性的信息. 目前用于评估化学品大气持久性的重要参数气相羟基自由基 (·OH) 二级反应速率常数 (k_{OH}) 的数据量尚不能满足多种 HFCs 和 HFOs 的评估. 因此有必要发展能够快速预测 k_{OH} 的方法. 量子化学计算方法具有高效、准确的优点, 是预测 k_{OH} 的重要手段. 然而目前研究使用的量子化学方法纷繁复杂, 亟需筛选适合 HFCs 和 HFOs 的量子化学方法. 本研究基于 3 种 HFCs (CF_3CF_2H 、 $CF_3CH_2CF_3$ 和 $CF_3CF_2(CHF)_2CF_3$) 和 2 个 HFOs (CF_2CH_2 和 $CF_3CH_2CF_3$) 的实验数据, 从多种热力学参数计算方法和动力学计算方法中筛选适用于计算 HFCs 和 HFOs 气相 k_{OH} 的方法. 研究表明, 通过对比 $\lg k_{OH}$ 的实测值与不同计算方法所得计算值之间的平均绝对误差 (MAE), 利用 Skodje-Truhlar 隧道效应校正系数 (κ_S) 修正传统过渡态理论 (TST), 再结合 M06-2X-D3/def2-TZVP//M06-2X/cc-pVDZ 水平的密度泛函理论 (DFT) 计算 HFCs 的 k_{OH} 效果最好, 其 MAE 值为 0.17; 采用 Wigner 隧道效应校正系数 (κ_W) 修正的 TST 结合 M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ (MAE = 0.50) 的方法计算 HFOs 的 k_{OH} 效果最好; 而 κ_S 修正 TST 的 M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ (MAE = 0.34) 或 M06-2X-D3/jul-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ (MAE = 0.35) 方法都适用于计算 HFCs 和 HFOs 的 k_{OH} . 本研究筛选的方法为快速、准确计算 HFCs 和 HFOs 的 k_{OH} 及评估其大气持久性提供了方法支撑.

关键词 氢氟烃 (HFCs), 氢氟烯烃 (HFOs), ·OH, 量子化学计算, 密度泛函理论 (DFT), 动力学.

Screening of quantum chemical method for the reactions of hydrofluorocarbons and hydrofluoroolefins with ·OH in the Atmosphere

DING Baojun^{1**} JIANG Qi¹ XIA Deming² MA Fangfang² CHEN Jingwen²

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, 116024, China; 2. Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), Department of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian, 116024, China)

Abstract Hydrofluorocarbons (HFCs) and hydrofluoroolefins (HFOs) are mainly employed to substitute hydrochlorofluorocarbons. In order to evaluate whether the HFCs and HFOs are ideal alternatives for hydrochlorofluorocarbons or not, it is necessary to fully explore their atmospheric

2022年5月5日收稿(Received: May 5, 2022).

* 国家重点研究发展计划 (2018YFC1801604, 2018YFE0110700) 和国家自然科学基金 (22136001) 资助.

Supported by the National Key Research and Development Program (2018YFC1801604, 2018YFE0110700) and the National Natural Science Foundation of China (22136001).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: dingbj@dlut.edu.cn

transformation, especially the information atmospheric persistence. To date, the quantity of second-order reaction rate constants (k_{OH}) for chemicals reacting with hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), which are essential parameters to characterize the atmospheric persistence of HFCs and HFOs, cannot meet the needs of atmospheric persistence assessment for HFCs and HFOs. Therefore, it is necessary to develop a method that can predict the k_{OH} values efficiently. Considering the efficiency and accuracy of quantum chemical calculation, quantum chemical calculation is an important way to predict the k_{OH} values. However, the quantum chemistry methods used in the current research are complex, and it is urgent to screen the quantum chemistry methods that are suitable for HFCs and HFOs. In this study, suitable methods for predicting the atmospheric k_{OH} values of HFCs and HFOs were selected from a variety of thermodynamic parameter calculation methods and kinetics calculation methods based on the experimental data of 3 HFCs ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$, and $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CHF})_2\text{CF}_3$) and 2 HFOs (CF_2CH_2 and $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$). The research results show that by comparing the mean absolute error (MAE) between the experimental $\lg k_{\text{OH}}$ values and the $\lg k_{\text{OH}}$ values calculated by different theoretical methods, the method employing the traditional transition state theory (TST) modified with the Skodje-Truhlar tunnel effect correction coefficient (κ_{S}) and combining with the density functional theory (DFT) at the M06-2X-D3/def2-TZVP//M06-2X/cc-pVDZ level has the best effect on calculating the k_{OH} of HFCs accurately, whose MAE was 0.17; The method employing TST method modified with Wigner transmission coefficient (κ_{W}) and combining with the M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ (MAE= 0.50) showed the best performance for calculating the k_{OH} values of HFOs; Both of the two methods that TST modified with the κ_{W} correction combine with M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ (MAE = 0.34) or M06-2X-D3/jul-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ (MAE = 0.35) were suitable for the k_{OH} prediction of HFCs and HFOs. In this study, the selected methods provide efficient and accurate methods for the k_{OH} calculation and atmospheric persistence assessment of HFCs and HFOs.

Keywords hydrofluorocarbons (HFCs), hydrofluoroolefins (HFOs), OH radicals, quantum chemical calculation, density functional theory (DFT), kinetics.

氢氯氟烃 (HCFCs) 曾被广泛地应用到空调、制冷、泡沫、气溶胶推进剂和阻燃剂等多个领域^[1-2]. 因 HCFCs 会破坏臭氧层, 被《蒙特利尔议定书》列为受控物质^[3], 所以一些化合物常被用来替代 HCFCs^[4], 其中以氢氟烃类 (HFCs) 和氢氟烯烃类 (HFOs) 为代表化合物. 在过去几年中, 这些替代物的排放量呈现快速增长的势头, 并不断释放到大气中^[4-5]. 为评估这些替代物是否为 HCFCs 的理想替代, 在这些化合物进入大气对流层之前, 需要充分了解其大气氧化机制的完整信息, 尤其是大气持久性.

大气中的 $\cdot\text{OH}$ 具有强氧化性和低选择性, 是很多污染物氧化降解的关键物种^[6], 因此污染物与 $\cdot\text{OH}$ 反应的二级反应速率常数 (k_{OH} , $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 是评价污染物大气持久性的重要参数. 传统的 k_{OH} 实验测定方法耗时耗力, 亟待发展新的方法获取 HFCs 和 HFOs 的 k_{OH} . 近年来, 计算机软件、硬件的飞速提升和量子化学理论不断发展, 尤其是密度泛函理论 (DFT), 可直接从分子结构出发实现 k_{OH} 从头计算. 采用适当的量子化学计算方法不仅速度快而且结果可以媲美实验值, 因此有望在 k_{OH} 的快速获取方面发挥重要作用, 从而有助于评估污染物的大气持久性. 近年来, 探究 $\cdot\text{OH}$ 引发气相污染物降解的反应机制和动力学的研究逐渐增多, 包括丙酸甲酯^[7]、多氯联苯^[8]、农药^[9] 等.

此外, 也不乏利用量子化学方法探究 HFCs 和 HFOs 大气转化机制的研究, 这些研究涉及 M06-2X/6-311++G(df,p)//6-31+G(df,p)、MP2/cc-pVDZ、M11/6-311++G(d,p) 等多种 DFT 方法, 和过渡态理论 (TST)、正则变分过渡态理论、变分过渡态理论等多种 k_{OH} 计算方法^[10-14]. 然而, 目前量子化学计算的研究均以探究大气转化机制为主要目标, 而 k_{OH} 作为大气转化过程中的一个参数很少有人系统研究其计算方法. 这些研究使用的量子化学方法通常仅针对单个 HFCs 或 HFOs, 对其它 HFCs 或 HFOs 是

否适用仍未可知。

本研究考察了碳链长度、官能团位置等因素,选择3个HFCs: 1,1,1,2-四氟乙烷(CF_3CFH_2)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$)、2H,3H-十氟戊烷($\text{C}_2\text{F}_5(\text{CHF})_2\text{CF}_3$)和2个HFOs: 1,1-二氟乙烯($\text{CF}_2=\text{CH}_2$)、1H,1H,2H-十七氟-1-癸烯($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2=\text{CH}_2$)作为模型化合物,以其 k_{OH} 实测值为参考,筛选适用于计算HFCs和HFOs气相 k_{OH} 值的量子化学方法.将不同的方法计算所得 k_{OH} 与实测值进行比较,发展关于HFCs和HFOs的高准确性和适用性的 k_{OH} 计算方法。

1 材料与amp;方法 (Materials and methods)

1.1 模型化合物筛选

为使筛选的计算方法能够广泛应用于HFCs和HFOs的气相 k_{OH} 计算,本研究从文献已报道 k_{OH} 的HFCs和HFOs中,根据碳链长度和官能团位置的不同,筛选出 CF_3CFH_2 ^[15]、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ ^[15]、 $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CHF})_2\text{CF}_3$ ^[16]共3个HFCs和 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ ^[17]、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ^[18]共2个HFOs作为模型化合物,用于筛选合适的计算方法,其结构如图1所示。

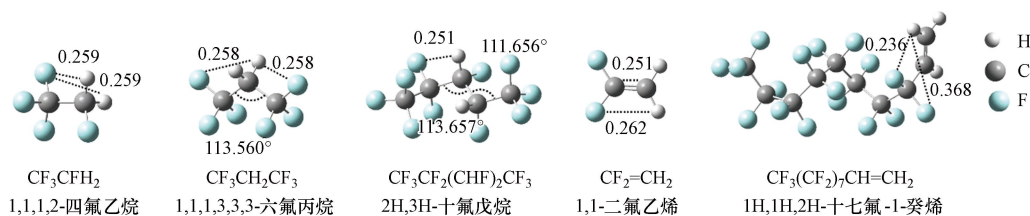


图1 参考HFCs和HFOs的最低能量构象(距离单位为nm)

Fig.1 Global minimum conformations of HFCs and HFOs as reference (The unit of distance is nm)

1.2 最低能量构象筛选

由于在大气中HFCs和HFOs存在多种构象,不同构象与 $\cdot\text{OH}$ 的反应性不同,因此采用波恩奥本海默分子动力学(BOMD)^[19]模拟和量子化学计算相结合的方法来获得目标化合物的最稳定构象. BOMD模拟使用CP2K 8.2.0^[20]软件包, NVT系综,利用Nose-Hoover控温方法将温度稳定在300 K,利用BLYPD3/DZVP-GTH方法计算5000步,步长为0.5 fs.从模拟的动力学轨迹中选取多种能量较低的构象,然后使用M06-2X^[21]/cc-pVDZ^[22]计算方法对结构进行优化,最终选取能量最低的构象作为目标化合物的最稳定构象,用来考察它与 $\cdot\text{OH}$ 的反应,最低能量构象如图1所示.量子化学计算在Gaussian 09^[23]软件包中进行。

1.3 电子结构计算

M06-2X泛函已证明能够很好地用于研究氢夺取反应^[21,24],因此,本研究中所有反应涉及的反应物、反应前络合物、过渡态、反应后络合物和产物均采用M06-2X/cc-pVDZ计算水平进行结构优化.此外,通过M06-2X/cc-pVDZ方法计算内禀反应坐标验证过渡态的准确性。

对于单点能的计算,选用2种能够考察色散作用的泛函(M06-2X-D3和 $\omega\text{B97X-D}$)^[25]与8种3-zeta基组(aug-cc-pVTZ、may-cc-pVTZ、jun-cc-pVTZ、jul-cc-pVTZ、def2-TZVP、def2-TZVPP、pcseg-2和MG3S)^[22,26]进行组合,总计16种计算方法。

1.4 动力学计算

本研究采用TST^[27]计算模型化合物的每条反应通道的 k_{OH} :

$$k_{\text{OH}} = \kappa \cdot \sigma \frac{k_{\text{B}}T}{h} \cdot \left(\frac{RT}{P_0} \right)^{\Delta n} \cdot e^{-\Delta G^{\ddagger,0}/(k_{\text{B}}T)} \quad (1)$$

式中, κ 代表隧道效应修正系数; σ 代表反应简并度; h 代表普朗克常数($6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$); T 代表温度(K); k_{B} 代表玻尔兹曼常数($1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$); R 代表摩尔气体常数($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); P_0 代表大气压

强 (10^5 Pa); $\Delta G^{\ddagger,0}$ 代表标准活化自由能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 为过渡态吉布斯自由能减去反应物吉布斯自由能; 对于双分子反应 Δn 为 1, 模型化合物 HFCs 和 HFOs 的 k_{OH} 为此物质所有反应通道 k_{OH} 之和。

对于 κ 的值, 选择两种方法: (Wigner 隧道效应校正系数 (κ_{W})^[28] 和 Skodje-Truhlar 隧道效应校正系数 (κ_{S})^[29-30]) 进行计算, 进而筛选出最合适的计算 κ 的方法。

κ_{W} 的计算公式如下:

$$\kappa_{\text{W}} = 1 + \frac{1}{24} \cdot \left(\frac{h\nu_i^{\ddagger}}{k_{\text{B}} \cdot T} \right)^2 \quad (2)$$

式中, ν_i^{\ddagger} 是 TS 的虚频 (cm^{-1})。

κ_{S} 的计算方法如下:

$$\alpha = \frac{2\pi}{h\nu_i^{\ddagger}} \quad (3)$$

$$\beta = \frac{1}{k_{\text{B}}T} \quad (4)$$

当 $\alpha > \beta$ 时:

$$\kappa_{\text{S}} = \frac{\pi\beta/\alpha}{\sin(\pi\beta/\alpha)} + \frac{\beta}{\beta-\alpha} e^{(\beta-\alpha)\Delta V} \quad (5)$$

当 $\alpha = \beta$ 时:

$$\kappa_{\text{S}} = \alpha\Delta V = \beta\Delta V \quad (6)$$

当 $\alpha < \beta$ 时:

$$\kappa_{\text{S}} = \frac{\beta}{\beta-\alpha} e^{[(\beta-\alpha)\Delta V]-1} \quad (7)$$

其中, ΔV 为势垒高度 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ΔE 为过渡态减去反应物的能量 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 当 $\Delta E > 0$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, ΔV 为 0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 反之, ΔV 为产物减去反应物的能量。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 模型化合物 k_{OH} 计算结果

理论上, ·OH 与 HFCs、HFOs 可以发生夺 H 原子或 F 原子的反应, 还可以在不饱和键发生·OH 加成反应。前人在研究 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、1H-七氟环戊烯与·OH 的反应中发现·OH 难以夺取 F 原子^[10,13], 因此本研究仅考虑·OH 夺取 HFCs 和 HFOs 上的 H 原子。对于 3 个 HFCs, 其反应机理仅为夺取 C 原子上的 H 原子。由于 H 原子的位置可能会影响·OH 夺取能力, 所以选择 CF_3CFH_2 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 以及 $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CHF})_2\text{CF}_3$ 作为模型化合物。考虑到 CF_3CFH_2 最低构象具有 C_s 对称性, 与·OH 反应仅计算 1 条氢夺取途径。而 $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CHF})_2\text{CF}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 分子的最低构象不具备对称性, 需考虑所有的氢夺取反应途径。对于 HFOs, ·OH 与其反应机理包括 H 夺取和·OH 加成。考虑到 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 和 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 分子的对称性, 两者与·OH 反应分别考虑 3 条 (1 条氢夺取+2 条·OH 加成) 和 6 条 (3 条氢夺取+3 条·OH 加成) 反应途径, 所有模型化合物与·OH 反应的反应途径见图 2。

表 1 给出了在不同方法下计算的模型化合物的 k_{OH} 值。可以看出, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CHF})_2\text{CF}_3$ 、 CF_2CH_2 和 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 的 k_{OH} 范围分别为 $6.79 \times 10^{-16} - 4.93 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $8.47 \times 10^{-17} - 5.99 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $2.10 \times 10^{-15} - 5.65 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $4.81 \times 10^{-13} - 8.90 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $7.27 \times 10^{-14} - 1.08 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。它们对应的大气半减期范围分别为: 0.40 — 29.00 a; 3.29 — 232.83 a; 0.34 — 9.39 a; 0.08 — 14.76 d; 0.65 — 97.66 d。表明不同计算方法对 HFCs 和 HFOs 的 k_{OH} 值和持久性评估的影响较大。此外, HFOs 的 k_{OH} 值普遍大于 HFCs 的 k_{OH} 值的研究结果表明在对流层条件下, HFOs 与·OH 反应更快, 更容易被·OH 氧化去除。

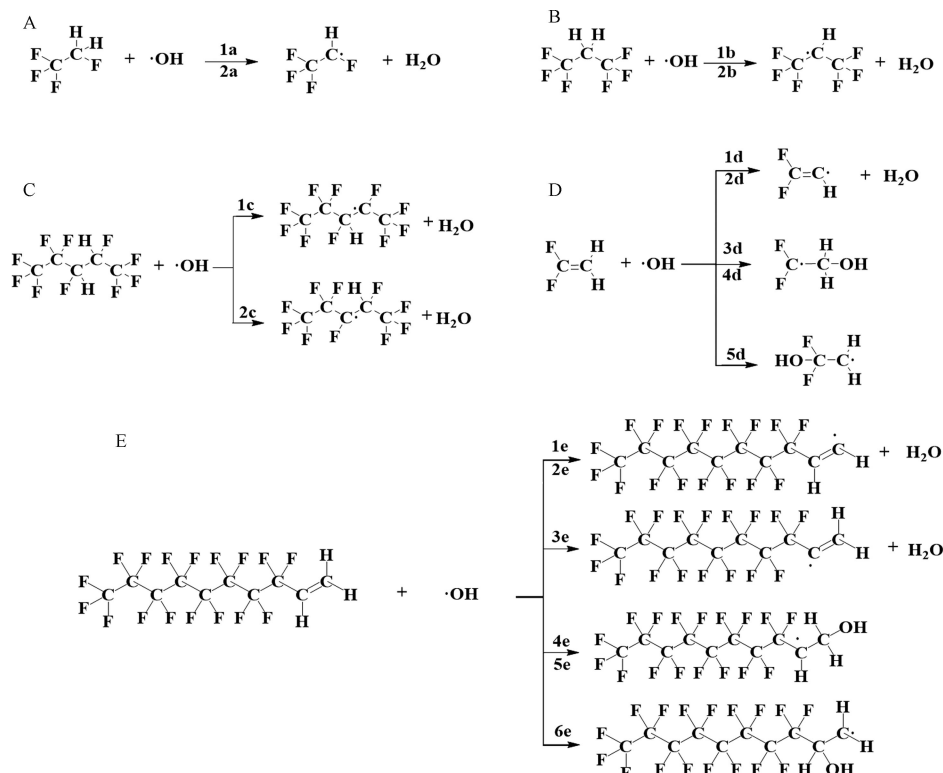


图 2 CF_3CFH_2 (A)、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ (B)、 $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CHF})_2\text{CF}_3$ (C)、 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ (D)、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (E)与 $\cdot\text{OH}$ 反应的所有反应通道

Fig.2 Possible pathways for the reactions of CF_3CFH_2 (A), $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ (B), $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CHF})_2\text{CF}_3$ (C), $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ (D), $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (E) with $\cdot\text{OH}$.

表 1 过渡态理论(TST)结合隧道效应校正(κ)和不同单点能方法计算的模型化合物的 k_{OH} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Table 1 k_{OH} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) of selected compounds calculated by the combination transition-state theory (TST) with different transmission coefficient (κ) correction and single-point-energy calculation methods.

单点能方法 Zero-point energy method	κ	化合物 Compound				
		$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CHF})_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_2=\text{CH}_2$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$
实测值		6.25×10^{-15}	9.57×10^{-16}	3.29×10^{-15}	2.49×10^{-12}	1.36×10^{-12}
M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ	κ_{S}	4.11×10^{-15}	1.16×10^{-15}	8.55×10^{-15}	1.58×10^{-12}	1.34×10^{-13}
	κ_{W}	1.27×10^{-15}	1.79×10^{-16}	3.98×10^{-15}	1.55×10^{-12}	1.84×10^{-13}
M06-2X-D3/may-cc-pVTZ	κ_{S}	3.19×10^{-15}	9.33×10^{-16}	6.86×10^{-15}	8.18×10^{-13}	1.22×10^{-13}
	κ_{W}	9.22×10^{-16}	1.35×10^{-16}	2.96×10^{-15}	1.02×10^{-12}	1.48×10^{-13}
M06-2X-D3/jun-cc-pVTZ	κ_{S}	3.50×10^{-15}	1.01×10^{-15}	7.28×10^{-15}	1.23×10^{-12}	1.24×10^{-13}
	κ_{W}	1.03×10^{-15}	1.49×10^{-16}	3.20×10^{-15}	1.20×10^{-12}	1.55×10^{-13}
M06-2X-D3/jul-cc-pVTZ	κ_{S}	3.78×10^{-15}	1.10×10^{-15}	8.05×10^{-15}	1.51×10^{-12}	1.31×10^{-13}
	κ_{W}	1.14×10^{-15}	1.67×10^{-16}	3.67×10^{-15}	1.48×10^{-12}	1.73×10^{-13}
M06-2X-D3/def2-TZVP	κ_{S}	2.96×10^{-15}	9.03×10^{-16}	6.51×10^{-15}	8.07×10^{-13}	1.33×10^{-13}
	κ_{W}	8.40×10^{-16}	1.29×10^{-16}	2.75×10^{-15}	9.62×10^{-13}	1.88×10^{-13}
M06-2X-D3/def2-TZVPP	κ_{S}	4.27×10^{-15}	1.12×10^{-15}	8.28×10^{-15}	7.25×10^{-13}	1.14×10^{-13}
	κ_{W}	1.33×10^{-15}	1.71×10^{-16}	3.80×10^{-15}	8.58×10^{-13}	1.34×10^{-13}
M06-2X-D3/pcseg-2	κ_{S}	2.50×10^{-15}	6.47×10^{-16}	5.31×10^{-15}	4.81×10^{-13}	7.27×10^{-14}
	κ_{W}	6.79×10^{-16}	8.47×10^{-17}	2.10×10^{-15}	5.57×10^{-13}	7.52×10^{-14}
M06-2X-D3/MG3S	κ_{S}	4.16×10^{-15}	1.18×10^{-15}	1.18×10^{-14}	1.59×10^{-12}	1.32×10^{-13}
	κ_{W}	1.29×10^{-15}	1.82×10^{-16}	6.08×10^{-15}	1.56×10^{-12}	1.71×10^{-13}

续表 1

单点能方法 Zero-point energy method	κ	化合物 Compound				
		CF ₃ CF ₂ H	CF ₃ CH ₂ CF ₃	CF ₃ CF ₂ (CHF) ₂ CF ₃	CF ₂ =CH ₂	CF ₃ (CF ₂) ₇ CH=CH ₂
ωB97X-D/aug-cc-pVTZ	κ_S	3.99×10^{-14}	4.43×10^{-15}	3.45×10^{-14}	5.10×10^{-11}	4.72×10^{-12}
	κ_W	2.72×10^{-14}	1.08×10^{-15}	2.96×10^{-14}	4.99×10^{-11}	4.54×10^{-12}
ωB97X-D/may-cc-pVTZ	κ_S	3.34×10^{-14}	3.65×10^{-15}	2.92×10^{-14}	3.51×10^{-11}	3.84×10^{-12}
	κ_W	2.08×10^{-14}	8.32×10^{-16}	2.26×10^{-14}	3.44×10^{-11}	3.69×10^{-12}
ωB97X-D/jun-cc-pVTZ	κ_S	3.57×10^{-14}	3.97×10^{-15}	3.09×10^{-14}	4.17×10^{-11}	4.10×10^{-12}
	κ_W	2.30×10^{-14}	9.34×10^{-16}	2.48×10^{-14}	4.11×10^{-11}	3.94×10^{-12}
ωB97X-D/jul-cc-pVTZ	κ_S	3.75×10^{-14}	4.24×10^{-15}	3.31×10^{-14}	4.88×10^{-11}	4.51×10^{-12}
	κ_W	2.47×10^{-14}	1.02×10^{-15}	2.77×10^{-14}	4.78×10^{-11}	4.34×10^{-12}
ωB97X-D/def2-TZVP	κ_S	3.43×10^{-14}	4.49×10^{-15}	3.27×10^{-14}	2.94×10^{-11}	5.78×10^{-12}
	κ_W	2.17×10^{-14}	1.09×10^{-15}	2.71×10^{-14}	2.88×10^{-11}	5.56×10^{-12}
ωB97X-D/def2-TZVPP	κ_S	4.29×10^{-14}	5.29×10^{-15}	3.70×10^{-14}	2.99×10^{-11}	4.56×10^{-12}
	κ_W	3.07×10^{-14}	1.36×10^{-15}	3.33×10^{-14}	2.93×10^{-11}	4.38×10^{-12}
ωB97X-D/pcseg-2	κ_S	2.53×10^{-14}	2.93×10^{-15}	2.35×10^{-14}	2.06×10^{-11}	2.58×10^{-12}
	κ_W	1.40×10^{-14}	6.24×10^{-16}	1.63×10^{-14}	2.01×10^{-11}	2.53×10^{-12}
ωB97X-D/MG3S	κ_S	4.93×10^{-14}	5.99×10^{-15}	5.07×10^{-14}	8.90×10^{-11}	1.08×10^{-11}
	κ_W	3.75×10^{-14}	1.59×10^{-15}	5.65×10^{-14}	8.71×10^{-11}	1.04×10^{-11}

2.2 k_{OH} 计算方法筛选

表 2 列出了 HFCs 和 HFOs 实测与计算的 $\lg k_{OH}$ 平均绝对误差 (MAE), 当 MAE 值小于 0.500 时认为方法预测的 k_{OH} 的效果较好. 对于 HFCs, ωB97X-D 结合 κ_S 修正的 TST 的效果不理想 (MAE 的范围为 0.692 — 1.003); M06-2X-D3 结合 κ_S 修正的 TST 方法更具优势, 其 MAE 值均小于 0.250. 其中, 采用基组 def2-TZVP (MAE = 0.169)、may-cc-pVTZ (MAE = 0.170)、jun-cc-pVTZ (MAE = 0.178)、def2-TZVPP (MAE = 0.182)、jul-cc-pVTZ (MAE = 0.193) 和 aug-cc-pVTZ (MAE = 0.197) 计算方法效果更优. 因此, 当计算·OH 和 HFCs 的反应时, 建议使用上述修正 TST 和计算单点能的方法计算 HFCs 的 k_{OH} 值. 对于 HFOs, M06-2X-D3 结合 aug-cc-pVTZ 基组计算单点能, 并采用 κ_W 修正的 TST 计算 k_{OH} , 得到的 $\lg k_{OH}$ 的 MAE 最小 (0.497). 因此, 建议使用 κ_W 修正的 TST 方法结合 M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ 计算 HFOs 的 k_{OH} 值.

表 2 理论计算 $\lg k_{OH}$ 的平均绝对误差 (MAE) (k_{OH} : $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Table 2 Mean absolute deviation (MAE) values of theoretical $\lg k_{OH}$ for selected compounds. (k_{OH} : $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

单点能方法 Zero-point energy method	MAE (TST × κ_W)			MAE (TST × κ_S)		
	HFCs和HFCs	HFCs	HFOs	HFCs和HFCs	HFCs	HFOs
M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ	0.47	0.45	0.50	0.34	0.20	0.56
M06-2X-D3/may-cc-pVTZ	0.57	0.53	0.64	0.39	0.17	0.72
M06-2X-D3/jun-cc-pVTZ	0.53	0.49	0.59	0.36	0.18	0.63
M06-2X-D3/jul-cc-pVTZ	0.49	0.46	0.52	0.35	0.19	0.58
M06-2X-D3/def2-TZVP	0.58	0.56	0.60	0.38	0.17	0.69
M06-2X-D3/def2-TZVPP	0.54	0.44	0.69	0.41	0.18	0.75
M06-2X-D3/pcseg-2	0.78	0.69	0.91	0.50	0.21	0.93
M06-2X-D3/MG3S	0.51	0.51	0.51	0.37	0.24	0.56
ωB97x-D/aug-cc-pVTZ	0.74	0.59	0.95	0.91	0.87	0.97
ωB97X-D/may-cc-pVTZ	0.63	0.50	0.83	0.81	0.80	0.84

续表 2

单点能方法 Zero-point energy method	MAE (TST $\times \kappa_W$)			MAE (TST $\times \kappa_S$)		
	HFCs和HFCs	HFCs	HFOs	HFCs和HFCs	HFCs	HFOs
ω B97X-D/jun-cc-pVTZ	0.66	0.52	0.88	0.85	0.83	0.89
ω B97X-D/jul-cc-pVTZ	0.71	0.56	0.93	0.89	0.85	0.95
ω B97X-D/def2-TZVP	0.68	0.55	0.88	0.86	0.85	0.89
ω B97X-D/def2-TZVPP	0.73	0.66	0.83	0.89	0.92	0.84
ω B97X-D/pcseg-2	0.51	0.43	0.63	0.67	0.69	0.64
ω B97X-D/MG3S	0.97	0.79	1.25	1.11	1.00	1.27

对比所有模型化合物(3个HFCs和2个HFOs) $\lg k_{OH}$ 的 MAE 值,发现 M06-2X-D3 和 ω B97X-D 泛函结合不同基组得到的 $\lg k_{OH}$ 的 MAE 范围分别为 0.34—0.78 和 0.51—1.11. κ_S 修正的 TST 方法结合 M06-2X-D3 泛函计算单点能的 MAE 值范围为 0.34—0.50, 均 ≤ 0.500 . 按照 MAE 值排序, 利用 κ_S 修正 TST 的动力学方法结合不同单点能计算方法中, 最优的 2 种方法分别为结合 M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ (MAE = 0.34) 和结合 M06-2X-D3/jul-cc-pVTZ (MAE = 0.35). κ_W 修正 TST 的动力学方法结合不同单点能计算方法中, 最优的 2 种方法分别为结合 M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ (MAE = 0.47) 和结合 M06-2X-D3/jul-cc-pVTZ (MAE = 0.49). 因此, 本研究推荐 κ_S 修正的 M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ 或者 M06-2X-D3/jul-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ 方法计算 HFCs 和 HFOs 的 k_{OH} .

2.3 HFCs、HFOs 与 $\cdot OH$ 的反应机制

表 3 为筛选出分别适用于 HCFs 和 HFOs 的计算方法、计算得到的反应的热力学和动力学参数, 其中 HCFs 的 ΔV 均为 $0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 对于 3 种 HFCs, 可以看出 $\cdot OH$ 夺取 HFCs 上的 H 原子时, 焓变 (ΔH) 均小于 $0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明反应可自发进行. 然而由于 ΔE 较高 ($12.75\text{—}23.16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 在 298 K 条件下反应很难发生. 表明 HFCs 可能在大气中持久存在. 此外, 对比 3 种 HFCs ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CHF})_2\text{CF}_3$) 的 k_{OH} 值, 可以看出碳链长度对 HFCs 的 k_{OH} 几乎没有影响.

表 3 模型化合物与 $\cdot OH$ 反应的能垒 (ΔE : $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 0 K)、标准活化自由能 ($\Delta G^{\ddagger,0}$: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 298 K)、反应焓变 ($\Delta_r H$: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 298 K)、过渡态虚频 (ν_i^\ddagger : cm^{-1}) 和 k_{OH} ($\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 298 K) 的计算值

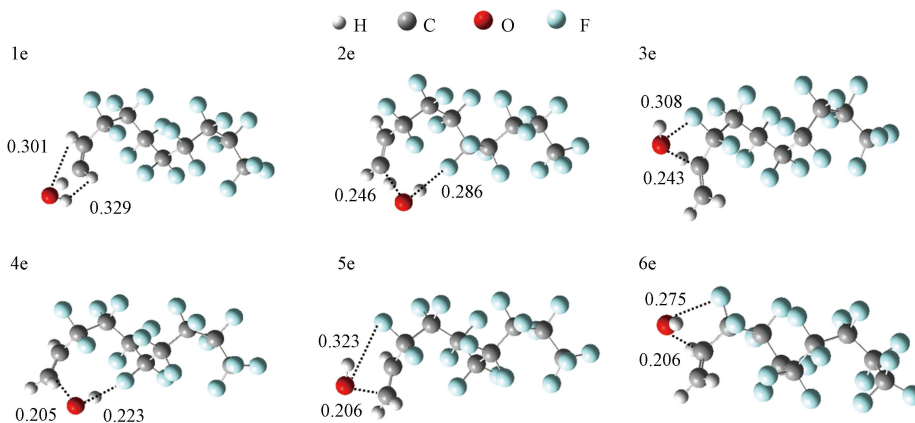
Table 3 Calculated energy barrier (ΔE : $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 0 K), the standard Gibbs free energy of activation ($\Delta G^{\ddagger,0}$: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 298 K), enthalpy ($\Delta_r H$: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 298 K), frequency of TSs (ν_i^\ddagger : cm^{-1}) and k_{OH} ($\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 298 K) values for selected compounds reacting with $\cdot OH$.

反应通道 Reaction pathway	κ	单点能方法 Zero-point energy method	$\Delta G^{\ddagger,0}$	ΔE	ΔH	ν_i^\ddagger	k_{OH}
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$		实测 k_{OH} : 6.25×10^{-15}					计算 k_{OH} : 2.96×10^{-15}
1a, 2a	κ_S	M06-2X-D3/def2-TZVP	52.90	17.71	-62.67	1461.49	1.48×10^{-15}
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$		实测 k_{OH} : 9.57×10^{-16}					计算 k_{OH} : 9.03×10^{-16}
1b	κ_S	M06-2X-D3/def2-TZVP	58.07	23.16	-46.48	1575.73	4.00×10^{-16}
2b	κ_S	M06-2X-D3/def2-TZVP	57.61	22.83	-43.77	1600.20	5.03×10^{-16}
$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CHF})_2\text{CF}_3$		实测 k_{OH} : 3.29×10^{-15}					计算 k_{OH} : 6.51×10^{-15}
1c	κ_S	M06-2X-D3/def2-TZVP	52.08	15.42	-73.12	1486.68	1.79×10^{-15}
2c		M06-2X-D3/def2-TZVP	48.77	12.75	-74.71	1429.22	4.73×10^{-15}
$\text{CF}_2=\text{CH}_2$		实测 k_{OH} : 2.49×10^{-12}					计算 k_{OH} : 1.55×10^{-12}
1d, 2d	κ_W	M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ	67.08	8.22	-3.11	1344.44	1.23×10^{-18}
3d, 4d	κ_W	M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ	33.54	-0.15	-128.79	437.72	4.00×10^{-13}
5d, 6d	κ_W	M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ	33.62	-0.64	-186.12	392.38	3.76×10^{-13}
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$		实测 k_{OH} : 1.36×10^{-12}					计算 k_{OH} : 1.84×10^{-13}
1e	κ_W	M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ	59.06	25.11	-25.63	1532.35	3.73×10^{-17}
2e	κ_W	M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ	61.97	25.33	-24.34	1619.52	1.25×10^{-17}

续表 3

反应通道 Reaction pathway	κ	单点能方法 Zero-point energy method	$\Delta G^{\ddagger 0}$	ΔE	ΔH	v_i^{\ddagger}	k_{OH}
3e	κ_W	M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ	60.40	25.27	-23.02	1527.16	2.16×10^{-17}
4e	κ_W	M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ	43.50	6.34	-129.20	536.44	7.76×10^{-15}
5e	κ_W	M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ	35.72	0.64	-127.38	497.65	1.74×10^{-13}
6e	κ_W	M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ	46.68	8.99	-118.41	470.14	2.04×10^{-15}

对于 2 种 HFOs, 可以看出所有反应的 ΔH 值小于 $0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明反应是放热反应. 而 H 夺取反应途径的 ΔE 值明显高于加成反应, 表明·OH 加成反应是·OH 与 2 种 HFOs 反应的主要反应通道. 对比动力学数据, $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 和 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 双键加成的产物分支比分别为 99.99% 和 99.96%, 同样证明双键加成是主要的反应机制. 此外, 双键加成 (3d, 4d) 和 (5d, 6d) 反应通道的 k_{OH} 值分别为 $3.76 \times 10^{-13} \text{ cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $4.00 \times 10^{-13} \text{ cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 说明— CF_2 和— CH_2 对 k_{OH} 的影响较小. 值得注意的是, ·OH 加成到 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 双键不同位置上时, 其 k_{OH} 的值也有明显不同. 5e 的 k_{OH} 为 ($1.74 \times 10^{-13} \text{ cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 明显高于 4e ($7.76 \times 10^{-15} \text{ cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 和 6e ($2.04 \times 10^{-15} \text{ cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 反应通道. 5e 反应通道的产物分支比为 94.62%, 这表明·OH 更容易与 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 以 5e 的反应通道反应. 如图 3 中 4e、5e 和 6e 的过渡态所示, ·OH 在加成过程中, 可能受到碳链上 F 原子空间位阻的影响.

图 3 ·OH 与 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$ 反应的过渡态结构 (距离单位为 nm)Fig.3 Transition-state geometries for the reaction of ·OH with $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$ (The unit of distance is nm)

3 结论 (Conclusions)

本研究以 5 个 HFCs、HFOs 的 k_{OH} 实测值作为参照, 从 16 种单点能计算方法和 2 种动力学计算方法中筛选适合 HFCs 和 HFOs 的 k_{OH} 值的热力学和动力学参数的计算方法. 以 MAE 作为检验计算方法效果的标准, HFCs 推荐使用 κ_S 修正 TST 结合 M06-2X-D3/def2-TZVP//M06-2X/cc-pVDZ 方法计算 k_{OH} ; HFOs 推荐使用 κ_W 修正 TST 结合 M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ 方法计算 k_{OH} ; 推荐使用 κ_S 修正 TST 方法结合的 M06-2X-D3/aug-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ 或 M06-2X-D3/jul-cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVDZ 方法计算 HFCs、HFOs 的 k_{OH} . 此研究筛选了适用于计算 HFCs 和 HFOs 的 k_{OH} 值的量子化学方法, 为高效、准确预测 HFCs 和 HFOs 的 k_{OH} 和评估其大气持久性提供了方法支撑.

参考文献 (References)

- [1] HODNEBROG, ETMINAN M, FUGLESTVEDT J S, et al. Global warming potentials and radiative efficiencies of halocarbons and related compounds: A comprehensive review [J]. *Reviews of Geophysics*, 2013, 51(2): 300-378.
- [2] ABAS N, KALAIR A R, KHAN N, et al. Natural and synthetic refrigerants, global warming: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 90: 557-569.

- [3] BIRMPILI T. Montreal protocol at 30: The governance structure, the evolution, and the Kigali amendment [J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2018, 350(7): 425-431.
- [4] FLERLAGE H, VELDERS G J M, de BOER J. A review of bottom-up and top-down emission estimates of hydrofluorocarbons (HFCs) in different parts of the world [J]. *Chemosphere*, 2021, 283: 131208.
- [5] YI L Y, WU J, AN M D, et al. The atmospheric concentrations and emissions of major halocarbons in China during 2009-2019 [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 284: 117190.
- [6] GLIGOROVSKI S, STREKOWSKI R, BARBATI S, et al. Environmental implications of hydroxyl radicals (\bullet OH) [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(24): 13051-13092.
- [7] SUN X Y, HU Y M, XU F, et al. Mechanism and kinetic studies for OH radical-initiated atmospheric oxidation of methyl propionate [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 63: 14-21.
- [8] LIAO Z H, ZENG M, WANG L M. Atmospheric oxidation mechanism of polychlorinated biphenyls (PCBs) initiated by OH radicals [J]. *Chemosphere*, 2020, 240: 124756.
- [9] SHI X L, ZHANG R M, LI Y F, et al. Mechanism theoretical study on OH-initiated atmospheric oxidation degradation of dimethoate [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2018, 1163: 61-67.
- [10] HOLTOMO O, NGUE/ZEO H, NSANGOU M, et al. Theoretical investigation of the atmospheric implication for the reaction of \bullet OH radical with $\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CX}_3$, X = H, F [J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2021, 106: 107905.
- [11] GUPTA P, RAJAKUMAR B. A theoretical insight on the kinetics for the reaction of (*E*)-/*Z*)- $\text{CHF}=\text{CF}(\text{CF}_2)_{x-1}, 2\text{CF}_3$ with OH radicals under tropospheric conditions [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2019, 222/223: 31-45.
- [12] JABEEN F, KUMAR A, RAJAKUMAR B. Kinetics, thermochemistry and atmospheric implications for the reaction of OH radicals with $\text{CH}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (HFO-1243yc) [J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 758: 137933.
- [13] GOGOI P, PAUL S, MISHRA B K, et al. Tropospheric oxidation of 1*H*-heptafluorocyclopentene (cyc- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}-$) with OH radicals: Reaction mechanism, kinetics, and global warming potentials [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2021, 5(7): 1792-1800.
- [14] XU C, WANG C Y, LI B, et al. Theoretical study on the reaction mechanism of OH radical with *Z*(*E*)- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(3): 1367-1374.
- [15] HSU K J, DEMORE W B. Rate constants and temperature dependences for the reactions of hydroxyl radical with several halogenated methanes, ethanes, and propanes by relative rate measurements [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(4): 1235-1244.
- [16] CHEN L, UCHIMARU T, KUTSUNA S, et al. Kinetics study of gas-phase reactions of *erythro*/*threo*- $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{F}_5$ with OH radicals at 253-328 K [J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 488(1/2/3): 22-26.
- [17] TOKUHASHI K, TAKIZAWA K, KONDO S. Rate constants for the reactions of OH radicals with fluorinated ethenes: Kinetic measurements and correlation between structure and reactivity [J]. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 2018, 122(19): 4593-4600.
- [18] ANDERSEN M P S, NIELSEN O J, TOFT A, et al. Atmospheric chemistry of $\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{CHCH}_2$ ($x = 1, 2, 4, 6, \text{ and } 8$): Kinetics of gas-phase reactions with Cl atoms, OH radicals, and O_3 [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, 176(1/2/3): 124-128.
- [19] SUTCLIFFE B T, WOOLLEY R G. On the quantum theory of molecules [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(22): 22A-544A.
- [20] KÜHNE T D, IANNUZZI M, del BEN M, et al. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 152(19): 194103.
- [21] ZHAO Y, TRUHLAR D G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals [J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, 120(1): 215-241.
- [22] DUNNING T H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1989, 90(2): 1007-1023.
- [23] FRISCH M, TRUCKS G, SCHLEGEL H, et al. Gaussian 09, rev[CP]. Gaussian Inc, Wallingford, 2009
- [24] LI C, XIE H B, CHEN J W, et al. Predicting gaseous reaction rates of short chain chlorinated paraffins with \bullet OH: Overcoming the difficulty in experimental determination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(23): 13808-13816.
- [25] CHAI J D, HEAD-GORDON M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(44): 6615-6620.
- [26] WEIGEND F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8(9): 1057-1065.
- [27] FERNANDEZ-RAMOS A, ELLINGSON B A, GARRETT B C, et al. Variational transition state theory with multidimensional tunneling [M]//Reviews in Computational Chemistry. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007: 125-232.
- [28] WIGNER E. The transition state method [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1938, 34: 29-41.
- [29] DOUBLEDAY C, ARMAS R, WALKER D, et al. Heavy-atom tunneling calculations in thirteen organic reactions: Tunneling contributions are substantial, and Bell's formula closely approximates multidimensional tunneling at ≥ 250 K [J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2017, 56(42): 13099-13102.
- [30] SKODJE R T, TRUHLAR D G. Parabolic tunneling calculations [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1981, 85(6): 624-628.