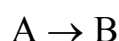


Д.А. Пичугина
**ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА
ДЛЯ РАСЧЕТА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ
ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

1.1. Основное уравнение ТАК. Теория активированного комплекса (ТАК) рассматривает химическую реакцию как движение системы по поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль *пути реакции*. На этом пути существует точка с максимальной энергией – вершина активационного барьера. Например, мономолекулярная химическая реакция



в ТАК выглядит как последовательное превращение:



где A^\ddagger – *переходное состояние* (ПС), или *активированный комплекс* (АК). АК – это конфигурация атомов, соответствующая на ППЭ вершине активационного барьера для данной реакции. Предполагается, что АК находится в равновесии с реагентами (K_c – константа равновесия), а скорость реакции равна скорости распада АК (k_2 – константа скорости распада).

ТАК предлагает следующее выражение для константы скорости (k) мономолекулярной химической реакции в приближении, что участники реакции являются идеальными газами:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q_{A^\ddagger}}{Q_A} \cdot e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}}, \quad (2)$$

где Q_{A^\ddagger} , Q_A – молекулярные суммы по состояниям АК и реагента соответственно, k_B , h – константы Больцмана и Планка соответственно ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), T – абсолютная температура, $E_{ТАК}$ –

энергия активации ТАК, которая определяется как разница полных энергий АК и реагента при 0 К:

$$E_{\text{ТАК}} = E_0(A^\ddagger) - E_0(A). \quad (3)$$

Формулы, подобные (1-3), могут быть записаны и для бимолекулярной реакции.

Уравнение (2) позволяет рассчитать абсолютное значение константы скорости химической реакции. Для этого нужно знать энергию активации $E_{\text{ТАК}}$ и суммы по состояниям Q_A^\ddagger , Q_A . Напомним, что молекулярная сумма по состояниям АК Q_A^\ddagger представляет собой произведение поступательной, вращательной, колебательной и электронной сумм по состояниям. Для расчёта этих множителей нужно знать молекулярные параметры АК (массу, моменты инерции, частоты колебаний, вырожденность основного электронного уровня). Определение сумм по состояниям для реагентов не составляет труда, в отличие от АК. Особенность АК заключается в том, что в нем одно колебание в направлении разрывающейся или образующейся химической связи заменяется поступательным движением вдоль пути реакции. В Q_A^\ddagger сумма по состоянию, соответствующая этой степени свободы, отсутствует, так как при выводе формулы (2) она объединена с k_2 и представлена сомножителем $\frac{k_B T}{h}$. Таким образом, Q_A^\ddagger содержит на один множитель меньше, по сравнению с Q_A .

Подробно теория активированного комплекса изложена в учебниках и монографиях [1, 2].

1.2. Современные методы расчета ППЭ и определения свойств АК.

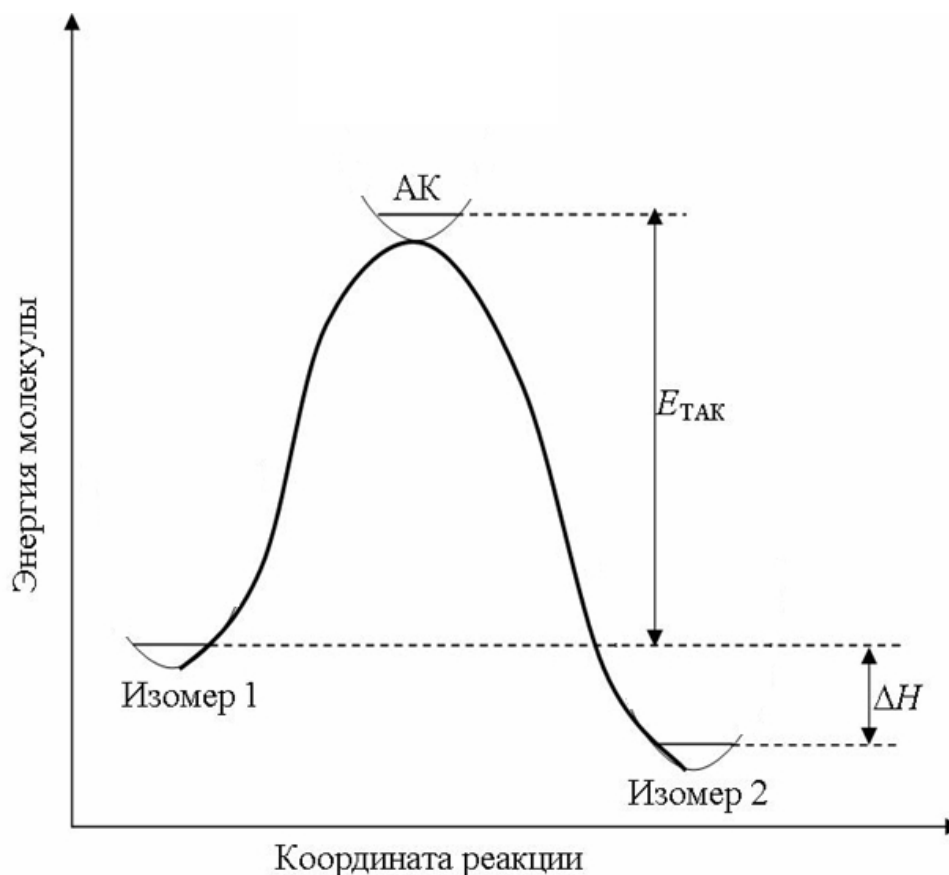
Теория активированного комплекса возникла в 20-30-е годы прошлого века. Однако возможности расчета ППЭ и определения параметров АК для умеренно сложных реакций появились только в последние годы благодаря развитию методов квантовой химии и прогрессу компьютерной техники. ППЭ молекулярной системы можно определить как непрерывную функцию

потенциальной энергии от всех независимых ядерных координат. В качестве ядерных координат R_i можно выбрать любые геометрические параметры молекулы (координаты атомов, расстояния между атомами, валентные или торсионные углы и т.п.).

В данной работе нам предстоит рассмотреть мономолекулярную реакцию изомеризации (Изомер 1 \rightarrow Изомер 2). Большинство молекул может существовать в виде нескольких изомеров, каждому из которых соответствует минимум на ППЭ. Переход из одного минимума в другой моделирует реакцию изомеризации и осуществляется через энергетический барьер, максимум на пути реакции (на ППЭ эта точка будет *седловой*). На вершине барьера молекула принимает конфигурацию АК.

Рассмотрим, как можно рассчитать энергию активации и константу скорости в этом случае. Задача будет решена, если известна ППЭ. Для этого нам необходимо провести расчет энергии при различных значениях независимых ядерных координат. Попробуем оценить время построения ППЭ для молекулы бутана. Количество независимых ядерных координат для C_4H_{10} равно $3N - 6 = 14 \cdot 3 - 6 = 36$. Если ограничить варьирование каждой внутренней координаты всего 10 точками (например, для длины связи C–C это может быть интервал от 1,35 до 1,8 Å с шагом 0,05 Å), то расчет энергии придется проводить 10^{36} раз. Пусть расчет одной структуры будет занимать всего 1 с, тогда для получения некоторой области ППЭ потребуется 10^{28} лет!

Альтернативный подход подразумевает построение *пути реакции* на ППЭ, иначе, сечения ППЭ *по координате реакции*. Координата реакции – это некоторый геометрический параметр молекулярной системы, позволяющий следить за движением фигуративной точки на ППЭ вдоль пути реакции от реагентов к продуктам через активационный барьер (седловую точку). Для изомеризации сечение ППЭ по координате реакции схематично выглядит так:



Получают подобные сечения ППЭ следующим образом. Сначала выбранным методом квантовой химии проводят вычисления равновесной структуры и полной энергии реагента (Изомер 1) и продукта (Изомер 2), минимизируя значение энергии. Затем осуществляется поиск ПС, соответствующего превращению изомера 1 в изомер 2. В большинстве современных программ для проведения квантово-химических расчетов имеются специальные процедуры оптимизации геометрии к *стационарной точке*, которые различаются в зависимости от того, является ли точка седловой или минимумом на ППЭ. Так как АК не является минимумом на ППЭ, определение его структуры и расчет энергии методами квантовой химии представляет сложную и творческую задачу. После нахождения АК необходимо убедиться, что найденная конфигурация соответствует АК исследуемой химической реакции (см. раздел 2.2). Для идентификации определяют внутреннюю координату реакции (IRC) посредством градиентного спуска из седловой точки к исходным веществам и продуктам

вдоль пути реакции, что позволяет проследить, как изменяется при этом геометрия молекулы. Проверяют, приводит ли реакция, проходящая через данный АК, к нужным реагентам и продуктам. Входной файл для реализации IRC должен содержать, как минимум, координаты АК и гессиан. Собственный вектор, соответствующий отрицательному собственному значению гессиана, определяет координату реакции и направление спуска из седловой точки (см. дополнительный теоретический материал, изложенный в конце описания задачи). Очевидно, что таких направлений должно быть два: в сторону исходных веществ (*rel_1*) и в сторону продуктов (*rel_2*). На каждом шаге рассчитывают значения координаты реакции и соответствующие им значения энергии (см. окно на рис. 2, раздел 2.2).

Энергия активации ТАК рассчитывается как изменение полной энергии на стадии превращения реагентов в АК при 0 К (см. уравнение 3). В правой части уравнения (3) записаны энергии молекулы реагента и АК с учетом энергий нулевых колебаний (*ZPE*):

$$E_0 = E + ZPE,$$

где поправки *ZPE* рассчитываются на основе частот колебаний молекулы в гармоническом приближении.

При расчете энергий реагента, продукта и АК большинство квантово-химических программ позволяют определить молекулярные постоянные участников реакции, на основе которых можно вычислить необходимые статистические суммы Q_A , Q_B и Q_A^\ddagger . В результате, появляется возможность определить значение константы скорости химической реакции (см. раздел 2.3) с помощью уравнения ТАК (см. уравнение (2)). Кроме того, эти данные могут использоваться для определения стандартных изменений внутренней энергии, энтальпии, энергии Гиббса (ΔU_T^0 , ΔH_T^0 , ΔG_T^0) для химической реакции при любой температуре *T*. В курсе статистической термодинамики были получены формулы, связывающие термодинамические функции индивидуальных веществ с их суммами по состояниям. Для идеальных газов

возможен простой расчет сумм по состояниям на основании молекулярных параметров. Если известны термодинамические функции продуктов и реагентов, можно рассчитать стандартные изменения внутренней энергии, энтальпии, энергии Гиббса для химической реакции [3].

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы: расчет кинетических параметров химической реакции в рамках теории активированного комплекса на основе квантово-химических данных *на примере изомеризации аллилбензола*.

Задачи работы: построение сечения ППЭ вдоль координаты реакции, расчет энергии активации, константы скорости химической реакции по ТАК, термодинамических функций химической реакции с помощью методов квантовой химии и статистической термодинамики.

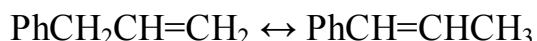
Оборудование и используемые программы: персональный компьютер, программа QCC Front End (DFTFE.exe) для визуализации файлов квантово-химического расчета.

Этапы работы:

1. Изучение строения и свойств переходного состояния.
2. Построения сечения ППЭ вдоль координаты реакции.
3. Расчет константы скорости и стандартных изменений термодинамических функций.

2.1. Изучение строения и свойств переходного состояния

Исследуется мономолекулярная реакция изомеризации (миграции двойной связи) аллилбензола в β -метилстирол



Для этой реакции было определено переходное состояние (АК). Координаты, энергия и рассчитанные характеристики АК содержатся в файле TS.out.

В папке «Задача ТАК» на Рабочем столе откройте программу DFTFE.exe. Диалоговое окно программы разделено на 2 области (рис. 1): левая часть – для создания файла входных данных (input file editor), правая часть – для просмотра результата расчета, содержащегося в файле выдачи (output file viewer).

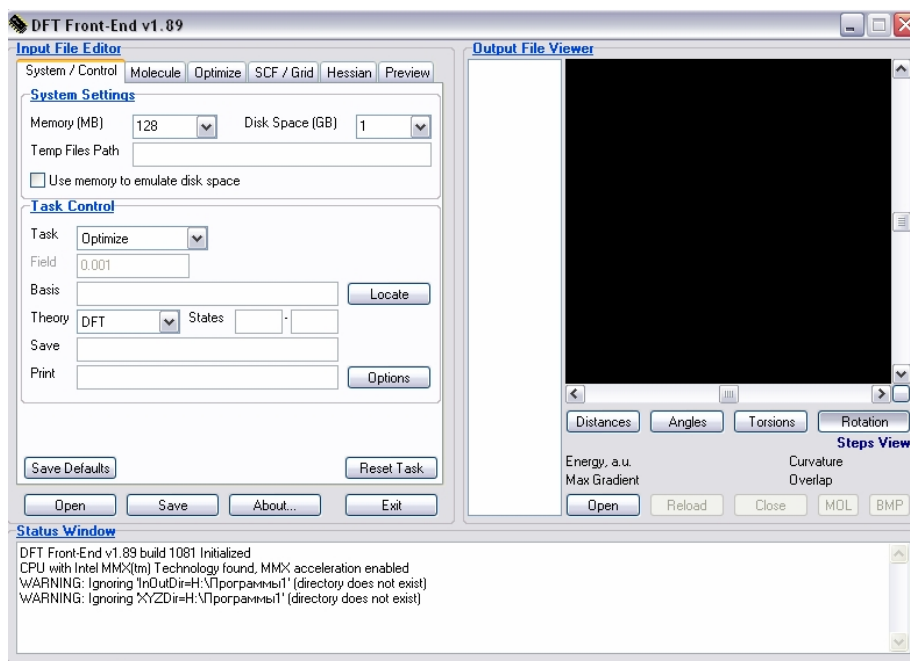


Рис. 1. Диалоговое окно программы QCC Front End: левая часть – редактор входного файла, правая – просмотр выходного файла.

Для просмотра нужного вам файла в правой части нажмите кнопку «Open», выберите файл TS.out. Справа в диалоговом окне появится результат локализации структуры переходного состояния. Структура АК соответствует последнему шагу оптимизации (выбрать Final). Опция «Rotation» позволят вращать молекулу в нужном направлении при постоянном нажатии левой кнопки мыши на структуре переходного состояния. Кнопки «Distances», «Angles», «Torsions» – определение расстояния, валентного угла, торсионного угла молекулы. Для этого щелчком левой кнопки мыши необходимо выделить атомы, между которыми определяем геометрический параметр. В открывшемся окне появится требуемое значение. При нажатии опции «Steps View» вы переходите в режим просмотра частот. Опция «Mode»

позволяет увидеть на экране значения частот. Нажмите на любую из опций «Mode», потом на «Animation» для визуализации колебательного движения.

Задание:

1. Схематично зарисуйте структуру переходного состояния и подпишите межатомные расстояния и углы, используя правила округления: для расстояний – до сотых, для углов – до целых.
2. Запишите мнимую частоту колебания в переходном состоянии.
3. Предположите строение реагента и продукта, соответствующих данному переходному состоянию.

Вопросы:

1. Как определить число колебаний в данном переходном состоянии и произвольной молекуле, состоящей из N атомов?
2. Почему в переходном состоянии присутствует мнимая частота колебания?
3. Почему в переходном состоянии на одно действительное колебание меньше, чем в молекуле с таким же числом атомов?
4. Данное переходное состояние по структуре больше похоже на реагент (раннее ПС) или на продукт (позднее ПС)?

2.2. Идентификация переходного состояния. Построение сечения ППЭ по координате реакции

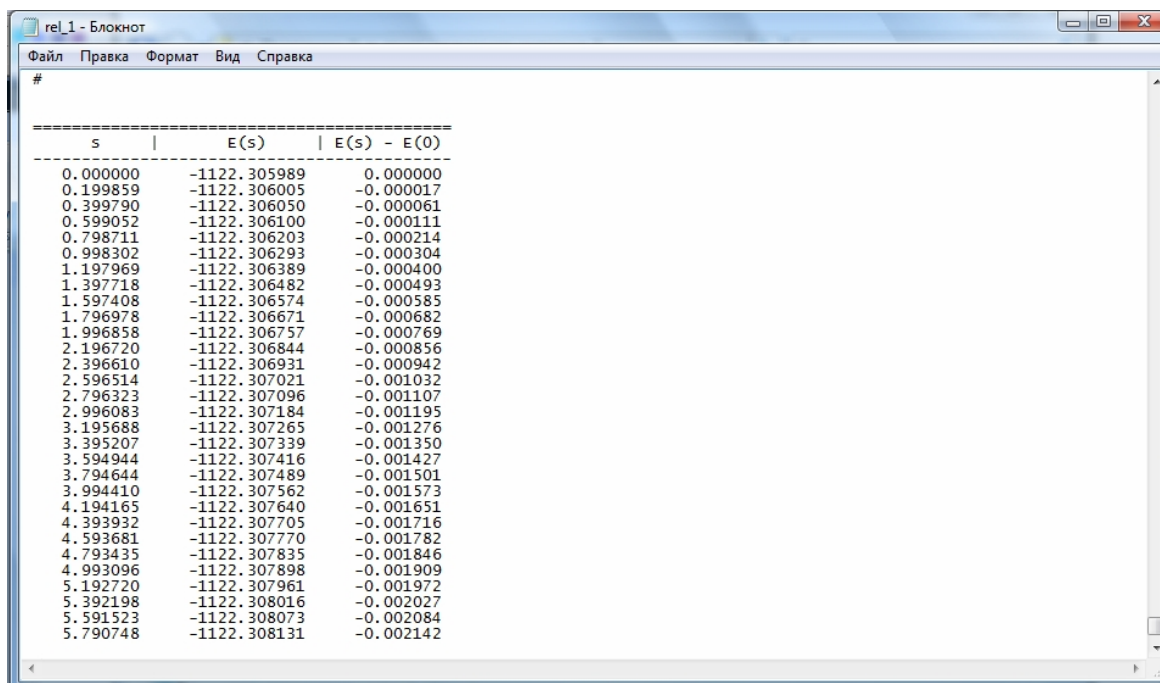
Для того чтобы узнать, какой реакции соответствует переходное состояние, необходимо провести его идентификацию. Используется метод Intrinsic Reaction Coordinate (IRC), позволяющий осуществлять спуск из седловой точки к исходным веществам и продуктам. При этом можно проследить, как меняется геометрия АК на всём пути. Примеры IRC находятся в выходных файлах rel_1.out – rel_6.out.

Сначала необходимо определить выходные файлы, соответствующие IRC рассмотренному в п. 2.1. переходному состоянию. Визуализацию следует проводить с помощью использованной ранее программы «QCC Front

End». Открывая в ней файлы rel_1.out – rel_6.out, переключаясь стрелкой вниз по шагам релаксации (IRC), проследите за изменением геометрии АК. Найдите два нужных файла.

С помощью этих файлов постройте сечение ППЭ вдоль пути реакции, то есть зависимость энергии системы от координаты реакции $E(s)$. Для этого откройте последовательно выбранные вами файлы в программе «Блокнот» rel_x.out (в сторону реагентов) и rel_y.out (в сторону продуктов), где x, y – номера нужных файлов. С помощью программы «Блокнот» скопируйте находящиеся в конце файла значения s , $E(s)-E(0)$ (рис. 2), перенесите их в программу EXCEL и постройте зависимость $E(s)-E(0)$ от s . Необходимо объединить информацию двух файлов rel_x.out и rel_y.out на одном графике зависимости $E(s)-E(0)$ от s , а числовые данные перевести в кДж/моль (1 ат.ед.=627,5095 ккал/моль=2625,5000 кДж/моль).

После копирования данных в программу EXCEL возникнет необходимость разбить их на несколько столбцов. Для этого воспользуйтесь сервисом в меню «Данные» / «Разбить по столбцам».



The screenshot shows a Notepad window titled 'rel_1 - Блокнот'. The text inside is a table with three columns: 's', 'E(s)', and 'E(s) - E(0)'. The data is as follows:

s	E(s)	E(s) - E(0)
0.000000	-1122.305989	0.000000
0.199859	-1122.306005	-0.000017
0.399790	-1122.306050	-0.000061
0.599052	-1122.306100	-0.000111
0.798711	-1122.306203	-0.000214
0.998302	-1122.306293	-0.000304
1.197969	-1122.306389	-0.000400
1.397718	-1122.306482	-0.000493
1.597408	-1122.306574	-0.000585
1.796978	-1122.306671	-0.000682
1.996858	-1122.306757	-0.000769
2.196720	-1122.306844	-0.000856
2.396610	-1122.306931	-0.000942
2.596514	-1122.307021	-0.001032
2.796323	-1122.307096	-0.001107
2.996083	-1122.307184	-0.001195
3.195688	-1122.307265	-0.001276
3.395207	-1122.307339	-0.001350
3.594944	-1122.307416	-0.001427
3.794644	-1122.307489	-0.001501
3.994410	-1122.307562	-0.001573
4.194165	-1122.307640	-0.001651
4.393932	-1122.307705	-0.001716
4.593681	-1122.307770	-0.001782
4.793435	-1122.307835	-0.001846
4.993096	-1122.307898	-0.001909
5.192720	-1122.307961	-0.001972
5.392198	-1122.308016	-0.002027
5.591523	-1122.308073	-0.002084
5.790748	-1122.308131	-0.002142

Рис. 2. Вид окна программы «Блокнот» с необходимыми данными для построения сечения ППЭ, s – координата реакции, $E(s)$ – значение энергии в ат.ед.

Задания:

1. Нарисуйте структуры продуктов и реагентов, соответствующие переходному состоянию, подпишите расстояния и углы. Сравните геометрические параметры переходного состояния и продуктов, реагентов.
2. Постройте сечение ППЭ по координате реакции.
3. Оцените значение энергии активации $E_{\text{ТАК}}$ и энтальпии реакции ΔH из графика.

Вопросы:

1. Что называется координатой реакции?
2. Почему каждому переходному состоянию соответствуют два файла IRC?
3. Чему соответствуют четыре остальных файла IRC?

2.3. Расчет константы скорости и стандартных изменений термодинамических функций

Задания:

1. Заполните таблицу 1, открыв последовательно каждый файл I.out (реагент), TS.out (переходное состояние), P.out (продукт), например, с помощью программы «Блокнот». В конце выходного файла Вы увидите необходимую информацию.

2. На основе данных таблицы 1 рассчитайте энергию активации ТАК, константу скорости, а также изменение стандартных термодинамических функций реакции при температуре 298 К по формулам:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta E + \Delta(G_T - G_0),$$

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta E + \Delta(H_T - H_0),$$

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta E + \Delta S_T,$$

где ΔE – изменение энергии продукта и исходного соединения. Полученные значения внесите в таблицу 2.

3. Сравните полученные значения с экспериментальными данными ($T = 298 \text{ K}$): ΔH_{298}° (аллилбензол \leftrightarrow транс- β -метилстирол) = $-23,3 \pm 0,5 \text{ кДж/моль}$,
 ΔH_{298}° (аллилбензол \leftrightarrow цис- β -метилстирол) = $-12,3 \pm 0,6 \text{ кДж/моль}$.

Таблица 1. Данные выходных файлов для участников реакции: E – полная энергия, E_0 – энергия с учетом энергии нулевых колебаний, $\ln Q$ – логарифм статистической суммы, $T = 298 \text{ K}$.

Участник реакции	E , ат.ед.	E_0 , ат.ед.	$\ln Q$	$G_T - G_0$, кДж/моль	$H_T - H_0$, кДж/моль	S_T , Дж/моль·К
Исходное соединение (I)						
Переходное состояние (ПС)						
Продукт (P)						

Таблица 2. Константа скорости, энергия активации, изменения термодинамических функций реакции, $T = 298 \text{ K}$.

$E_{\text{ТАК}}$, кДж/моль	ΔG_T° , кДж/моль	ΔH_T° , кДж/моль	ΔS_T° , Дж/моль·К	k_2 , с^{-1}

Вопросы:

1. Для данной реакции зависит ли предэкспоненциальный множитель в уравнении (2) от температуры?
2. Нужно ли знать значение статистической суммы продукта для расчета константы скорости по уравнению ТАК?
3. Как логарифмы статистических сумм связаны с термодинамическими функциям ΔG_T° , ΔH_T° , ΔS_T° для химической реакции?

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

В курсе «Строение молекул» было показано, что в стационарных точках на ППЭ производные полной энергии E системы по всем независимым координатам R_i равны нулю:

$$\frac{\partial E(R)}{\partial R_i} = 0. \quad (4)$$

Матрица вторых производных энергии по всем независимым координатам, составленная из элементов

$$\frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_i \partial R_j}, \quad (5)$$

называется гессианом.

Для того чтобы установить, соответствуют ли структуры минимуму или седловой точке на ППЭ, необходимо найти собственные значения гессиана. Напомним из курса «Линейной алгебры», что собственными значениями матрицы A являются числа λ , для которых существует ненулевой вектор x такой, что $Ax = \lambda x$, вектор x называют собственным вектором. Собственный вектор матрицы вторых производных энергии описывает направление смещения каждого ядра вдоль нормальной координаты, а собственные значения гессиана связаны с колебательными частотами молекулы ν_i следующим уравнением:

$$\nu_i = \frac{\lambda_i^{1/2}}{2\pi}. \quad (6)$$

В точке минимума на ППЭ матрица вторых производных имеет только положительные собственные значения (все частоты колебаний – действительные числа). В седловой точке среди положительных значений появляется одно отрицательное собственное значение, и, следовательно, появляется мнимая частота колебания (корень квадратный из отрицательного числа, см. уравнение (6)). Структура является неустойчивой по отношению к смещениям ядер, соответствующим данному колебанию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: «Экзамен», 2006, стр. 278-282.
2. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948, 583 с.
3. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: «Высшая школа», 1991, 319 с.