

УДК 541.515

## **Квантово-химическое изучение кинетики простейшей реакции обмена**

### **Quantum-chemical study of the simplest metathesis kinetics**

Пустолайкина И.А.

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: irinamorozo@mail.ru)*

Алмасу реакция барысындағы  $H_2 + H\cdot$  жүйесінің толық энергия өзгерісі HyperChem программасының квантты-химиялық пакетінің AM1 жартылай эмпирикалық әдісімен бағаланды. Зерттелетін реакция потенциалдық энергиясының беттік ауданы құрастырылды. Жүйенің бастапқы, ауыспалы және соңғы күйлері анықталды. Реакцияның жолы белгіленді. Жүйенің толық энергиясының реакция координатасынан тәуелділік графигі салынды. Реакцияның активтену энергиясы зерттелді.

Change in the total energy of the system  $H_2 + H\cdot$  during the exchange reaction is estimated using semiempirical method AM1 quantum-chemical program package HyperChem. Potential energy surface of the reaction is plot. Initial, transitional and final states of the system are defined. The dependence of the total energy of the reaction coordinate is constructed. Activation energy determined.

С изучением кинетики химических реакций тесно связаны такие направления развития современной химии и химической технологии, как: разработка рациональных принципов управления химическими процессами; стимулирование полезных, торможение и подавление нежелательных химических реакций; создание новых и усовершенствование существующих процессов и аппаратов в химической технологии; изучение поведения химических продуктов, материалов и изделий из них в различных условиях применения и эксплуатации. Уравнения, характеризующие протекание во времени химических реакций, часто используются и для описания ряда физических процессов (распад радиоактивных ядер, деление ядерного горючего), а также для количественной характеристики развития некоторых биохимических, в том числе ферментативных, и других биологических процессов (нормальный и злокачественный рост тканей, развитие лучевого поражения, кинетические критерии оценки эффективности лечения). Химическая кинетика лежит в основе исследования сложных процессов горения газов и взрывчатых веществ, приходит на помощь при изучении процессов в двигателе внутреннего сгорания [1].

Предсказание скорости химической реакции, а также выяснение зависимости этой скорости от условий проведения реакции — одна из важных задач химической кинетики — науки, изучающей закономерности протекания реакций во времени. Не менее важна и вторая задача, стоящая перед химической кинетикой — изучение механизма химических реакций, т.е. детального пути превращения исходных веществ в продукты реакции [2].

На сегодняшний день существуют две простейшие теории химической кинетики: теория активных столкновений и теория активированного комплекса. Их основная задача — предложить способ расчета константы скорости элементарной реакции и ее зависимости от температуры, используя различные представления о строении реагентов и пути реакции.

Исторически первой теорией, на основании которой можно было рассчитывать скорости химических реакций, была теория столкновений. В конце XIX в. Я.Вант-Гофф и С.Аррениус сформулировали основные законы, управляющие простыми химическими реакциями, и дали трактовку этих законов, исходя из молекулярно-кинетической теории [1]. Теория активных столкновений основана на

подсчете числа столкновений между реагирующими частицами, которые представляются в виде твердых сфер. Теория активных столкновений показала, что элементарная химическая реакция протекает через стадию активации реагирующих молекул, а константа скорости реакции определяется частотным (число столкновений) и энергетическим (энергия активации  $E_a$ ) факторами. Однако данная теория, опирающаяся только на законы классической механики и молекулярно-кинетические представления, не позволяет раскрыть природу активного состояния, а следовательно, и определить пути теоретического расчета или оценки таких факторов, как энергия и энтропия активации [3].

Дальнейшее развитие теории химической кинетики привело к созданию в начале XX в. Г.Эйрингом и М.Поляни на базе квантовой механики и статистической физики теории абсолютных скоростей реакций, открывающей перспективы расчёта скоростей простых реакций, исходя из свойств реагирующих частиц. Основное положение теории активированного комплекса химических реакций заключается в том, что всякий элементарный химический акт протекает через переходное состояние (активированный комплекс), когда в реагирующей системе исчезают отдельные связи в исходных молекулах и возникают новые связи, характерные для продуктов реакции [4]. В теории абсолютных скоростей химических реакций можно выделить две основные задачи: расчет поверхности потенциальной энергии элементарного акта и расчет вероятности образования и времени существования переходного состояния. Первая задача связана с решением уравнения Шредингера для системы частиц, образующих активированный комплекс. Данная проблема достаточно сложна и в настоящее время приближенно решается методами квантовой химии с помощью современных компьютеров.

Целью своей работы мы ставили квантово-химическое изучение кинетики простейшей реакции обмена  $H_2 + H \rightarrow H + H_2$  с позиции теории активированного комплекса. Для достижения поставленной цели нами предполагается построить поверхность потенциальной энергии элементарной реакции обмена  $H_2 + H \rightarrow H + H_2$  и исследовать ее: найти исходное, конечное и переходное состояния рассматриваемой реакции; обозначить путь реакции; построить сечение поверхности потенциальной энергии вдоль пути реакции; оценить энергию активации.

Поверхность потенциальной энергии представляет собой многомерный геометрический объект. Потенциальная поверхность молекулы, состоящей из  $N$  атомов, определяется в пространстве, размерность которого равна  $(3N - 6)$ . Такую поверхность в принципе нельзя изобразить в трехмерном пространстве, поэтому для наглядного представления многомерной поверхности обычно используют одно- или двумерные проекции, например, упрощенное изменение координаты реакции или сечения потенциальной поверхности [5].

Основные элементы поверхности потенциальной энергии — стационарные точки (минимумы и седловые точки), хребты и долины — непосредственно связаны с описанием устойчивых состояний химической системы и переходов между ними, т.е. химических реакций.

Среди различных типов точек потенциальной поверхности интерес представляют только два: минимум, для которого частоты всех нормальных колебаний (собственных значений матрицы силовых постоянных) положительны, и седловая точка, или переходное состояние, для которого одно из собственных значений матрицы вторых производных отрицательно. Эти две точки являются стационарными, т.е. в минимуме и в переходном состоянии все силы на атомах (первые производные от энергии) равны нулю. В минимуме любое изменение геометрии молекулы приводит к увеличению энергии. В седловой точке (см. рис. 1) смещение по координате одного из нормальных колебаний понижает энергию, в то время как смещение по другому направлению увеличивает энергию.

Структуры, в которых несколько значений матрицы вторых производных имеют отрицательные значения, не являются ни минимумами, ни переходными состояниями [7].

Понятие поверхности потенциальной энергии применяют во многих областях теоретической химии (молекулярная спектроскопия, безызлучательные квантовые переходы, межмолекулярные взаимодействия, конформационный анализ и др.). Наиболее плодотворно его применение в теории химических реакций и в химической кинетике. Природа поверхности потенциальной энергии имеет важное значение в расчетах молекулярных систем [8].

Рассмотрим простейшую элементарную реакцию обмена:



Кинетика этой реакции хорошо изучена. Впервые попытка приближенного расчета поверхности потенциальной энергии этой реакции методом валентных связей была сделана Эйрингом и Поляни [7]. Более точные расчеты были произведены методом МО ССП [9]. Было показано, что наиболее вероятной структурой переходного состояния для реакции (1) должна быть линейная структура

(H—H—H)<sup>#</sup>. При этом энергия отталкивания ядер минимальная. Теоретически рассчитанное значение  $E_a$  для реакции (1) было определено равным 41 кДж/моль, в то время как опытное значение энергии активации составляет  $E_a = 35,5 \pm 2,1$  кДж/моль. Полученное совпадение расчетного значения  $E_a$  и значения энергии, оцененного опытным путем, можно считать хорошим.

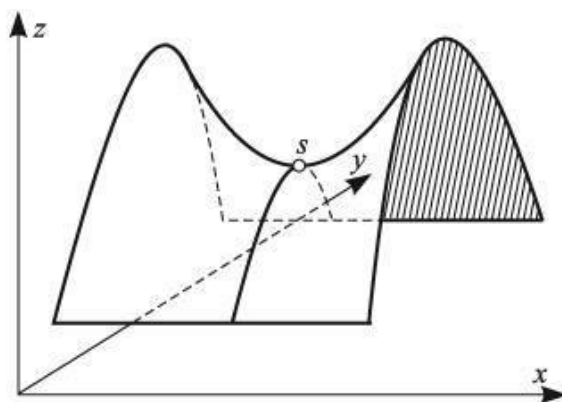


Рис. 1. К понятию «седловая точка» (S — седловая точка) [6]

Представлялось интересным изучение кинетики реакции (1) методами современной квантовой химии. На сегодняшний день методы квантовой химии получили широкое распространение в численном моделировании электронной и атомной структур сложных систем молекулярных, кристаллических и переходных (нано-) размеров. Это связано с технологическим развитием соответствующего математического обеспечения. Сейчас в мире функционирует достаточно много современных вычислительных комплексов, реализующих методы квантовой химии, однако для широкого круга пользователей наиболее доступно использование этих методов в известной квантово-химической программе HyperChem [10]. Бесплатную демонстрационную версию этой программы можно получить на сайте корпорации Hypercube (<http://www.hyper.com>).

Для выполнения квантово-химических расчетов в программе HyperChem нами был выбран полэмпирический метод AM1, так как данный метод используется для молекул, содержащих элементы из главных подгрупп 1 и 2 групп периодической системы, и считается одним из наиболее точных (согласующихся с экспериментом) методов расчета [11].

Условимся, что рассматриваемая элементарная реакция (1) является адиабатической, т.е. реагенты в основном и конечном состояниях находятся в основном электронном состоянии. Будем рассматривать взаимодействие между молекулой  $H_2$  и атомом  $H\cdot$ , когда центры всех атомов находятся на одной прямой. Для удобства пронумеруем атомы водорода в рассматриваемой системе от 1 до 3:



Обозначим расстояние между центрами  $H1$  и  $H2$  через  $R(H1—H2)$ , а расстояние между центрами  $H2$  и  $H3$  — через  $R(H2—H3)$ .

Потенциальная энергия  $E$  системы  $H1—H2$  и  $H3$  будет выражаться функцией от  $R(H1—H2)$ ,  $R(H2—H3)$  и угла между ними. При фиксированном значении валентного угла, равного  $180^\circ$ , потенциальная энергия системы  $E$  будет зависеть только от  $R(H1—H2)$  и  $R(H2—H3)$ :

$$E = f(R(H1—H2), R(H2—H3)). \quad (3)$$

Зависимость  $E$  от  $R(H1—H2)$  и  $R(H2—H3)$ , представленная графически в трехмерном пространстве, и есть поверхность потенциальной энергии рассматриваемой реакции обмена  $H_2 + H\cdot \rightarrow H\cdot + H_2$ .

Предварительные расчеты, выполненные для молекулы водорода  $H_2$  методом AM1 в программе HyperChem, показали: минимум потенциальной энергии для системы  $H_2$  соответствует межъядерному расстоянию, равному  $r_e = 0,68 \text{ \AA}$ ; разрыв химической связи в молекуле водорода начинается с межатомного расстояния, равного  $2 \text{ \AA}$ . Исходя из этих значений мы установили граничные условия расчета:

- 1) Исходная конфигурация:  $R(H1—H2) = 0,2 \text{ \AA}$  и  $R(H2—H3) = 2,0 \text{ \AA}$  (рис. 2);
- 2) Конечная конфигурация:  $R(H1—H2) = 2,0 \text{ \AA}$  и  $R(H2—H3) = 0,2 \text{ \AA}$  (рис. 3).

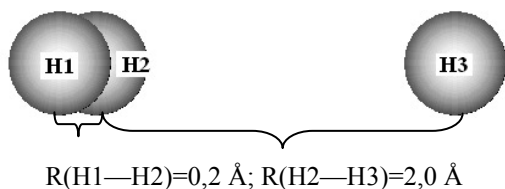


Рис. 2. Исходная конфигурация расчетной системы

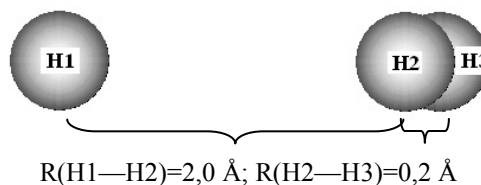


Рис. 3. Конечная конфигурация расчетной системы

С целью оптимизации времени выполнения расчетов нами был выбран шаг по координатам реакции  $R(H1-H2)$  и  $R(H2-H3)$  в  $0,2 \text{ \AA}$ . В результате расчета 100 точек, соответствующих изменению геометрической конфигурации реакционной системы  $H_2 + H\cdot$ , нами были получены полные энергии  $E_{total}$  для каждой из них (табл.).

Таблица

Изменение значений полной энергии системы ( $E_{total}$ , ккал/моль) в ходе реакции обмена  $H_2 + H\cdot \rightarrow H\cdot + H_2$

$R(H_2-H_3)$ \ $R(H_1-H_2)$	2 Å	1,8 Å	1,6 Å	1,4 Å	1,2 Å	1 Å	0,8 Å	0,6 Å	0,4 Å	0,2 Å
0,2 Å	-734,84	-734,7	-733,9	-731,7	-728,2	-722,6	-708,4	-668,4	-570,1	-360,71
0,4 Å	-855,47	-855,5	-855,07	-853,8	-851,8	-848,2	-838,2	-809,3	-735,3	-570,1
0,6 Å	-896,28	-896,5	-896,3	-895,7	-895,3	-894,5	-889,2	-868,6	-809,3	-668,4
0,8 Å	-893,69	-894	-894,1	-894,3	-895,6	-898,7	-900,7	-889,2	-838,2	-708,5
1 Å	-870,6	-871,7	-872,3	-873,6	-877,8	-887,4	-898,7	-894,5	-848,2	-722,6
1,2 Å	-843,22	-844	-845,7	-849,7	-859,6	-877,7	-895,6	-895,3	-851,8	-728,2
1,4 Å	-819,3	-821,5	-825,5	-833,6	-849,7	-873,6	-894,3	-895,7	-853,8	-731,6
1,6 Å	-802	-809,6	-815,01	-825,6	-845,7	-872,3	-894,1	-896,2	-855	-733,8
1,8 Å	-800	-803,6	-809,6	-821,5	-844,07	-871,7	-894	-896,4	-855,5	-734,7
2 Å	-797	-800	-791,9	-819,3	-843,22	-870,6	-893,6	-896,3	-855,47	-734,8

На основании полученной таблицы значений полной энергии расчетной системы в программе MS Excel нами была построена поверхность потенциальной энергии реакции обмена  $H_2 + H\cdot \rightarrow H\cdot + H_2$  (рис. 4).

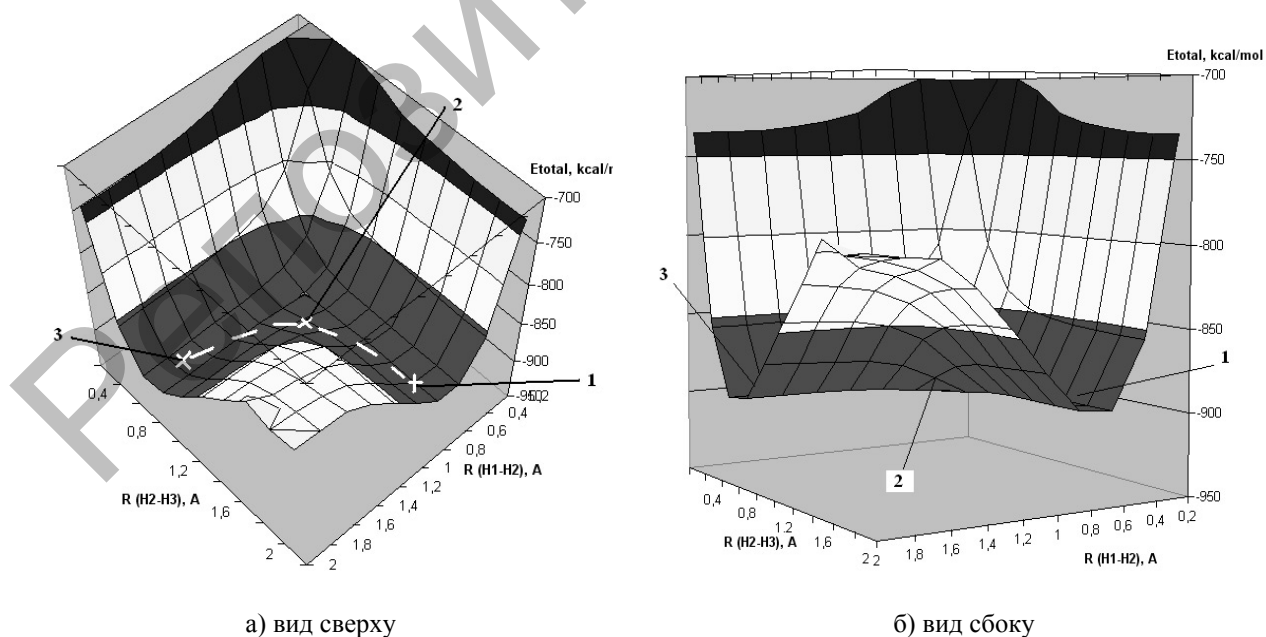


Рис. 4. Поверхность потенциальной энергии реакции обмена  $H_2 + H\cdot \rightarrow H\cdot + H_2$

Далее нам предстояло провести анализ полученной поверхности потенциальной энергии: найти исходное, конечное и переходное состояния рассматриваемой реакции; обозначить путь реакции; построить сечение поверхности потенциальной энергии вдоль пути реакции; оценить энергию активации.

Представленная на рисунке 4 диаграмма подобна топографической карте. Рассмотрим, как будет изменяться внутренняя энергия системы при столкновении молекулы  $\text{H}_1\text{—H}_2$  с атомом  $\text{H}_3$ .

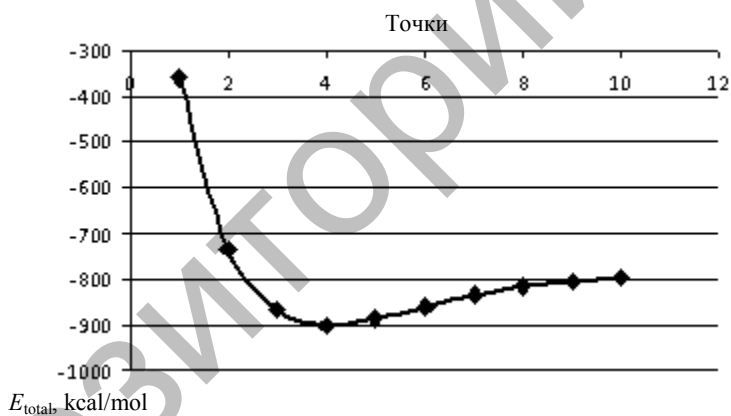
Полная энергия исходного состояния системы, отвечающая равновесной геометрической конфигурации  $\text{H}_2 + \text{H}\cdot$ , соответствует минимуму энергии:  $E_{\text{total}} = -896,5$  ккал/моль. Примем за исходное состояние системы состояние, обозначенное на рисунке 4 точкой 1. В этом состоянии атом  $\text{H}_3$  находится на расстоянии  $R(\text{H}_2\text{—H}_3) \approx 2$  Å. Энергия межмолекулярного взаимодействия между молекулой  $\text{H}_2$  и атомом  $\text{H}\cdot$  невелика, поэтому внутреннюю энергию системы можно принять равной энергии исходного состояния. При приближении атома  $\text{H}\cdot$  к молекуле  $\text{H}_2$  преодолеваются силы отталкивания, обусловленные обменным взаимодействием. Внутренняя энергия системы при этом возрастает. Точка, характеризующая состояние системы, будет двигаться по линии минимальных энергетических градиентов, изображенной на рисунке 4 пунктиром. В интервале между точками 1 и 3 система находится на перевале, разъединяющем исходное и конечное состояния.

Для нахождения на поверхности потенциальной энергии реакции обмена  $\text{H}_2 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2$  седловой точки (рис. 4), отвечающей переходному состоянию системы, нами были сделаны диагональные сечения таблицы значений полной энергии расчетной системы (табл.):

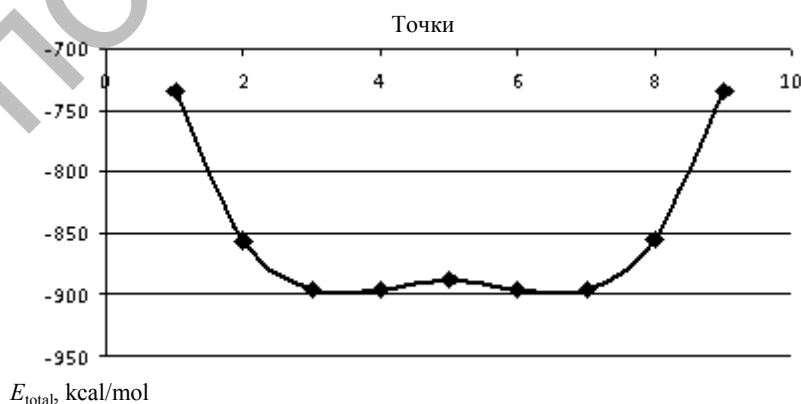
а) первое диагональное сечение — по диагонали с правого верхнего угла ( $E_{\text{total}} = -360,71$  ккал/моль) к левому нижнему углу ( $E_{\text{total}} = -797$  ккал/моль);

б) второе диагональное сечение — по диагонали с левого верхнего угла ( $E_{\text{total}} = -734,7$  ккал/моль) к правому нижнему углу ( $E_{\text{total}} = -734,7$  ккал/моль).

По полученным точкам были построены графики (рис. 5).



а) первое диагональное сечение



б) второе диагональное сечение

Рис. 5. Диагональные сечения таблицы значений полной энергии расчетной системы  $\text{H}_2 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2$

Точка, отвечающая минимуму энергии на сечении а) и имеющая меньшее значение энергии на «горбе» сечения б), есть так называемая «точка мини-макса» или «седловая точка». Именно она соответствует точке 2 — точке переходного состояния системы. В переходном состоянии геометрическая конфигурация соответствует линейному активированному комплексу Н1—Н2—Н3, межатомные расстояния  $R(\text{Н1—Н2}) = R(\text{Н2—Н3}) = 1,0 \text{ \AA}$ ; полная энергия системы в переходном состоянии равна  $E_{\text{total}} = -887,4 \text{ ккал/моль}$ . Геометрическая конфигурация переходного состояния расчетной системы представлена на рисунке 6.

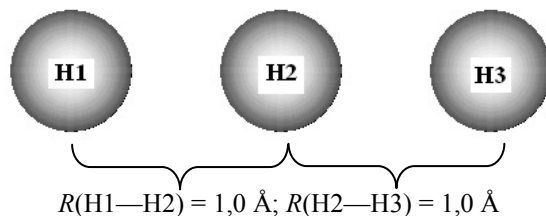


Рис. 6. Геометрическая конфигурация переходного комплекса Н1—Н2—Н3

На вершине энергетического барьера пути химической реакции  $\text{H}_2 + \text{H}\cdot$ , в точке 2 (рис. 4), при  $R(\text{H1—H2}) = R(\text{H2—H3}) = 1,0 \text{ \AA}$  атомы Н1 и Н3 энергетически тождественны. Система находится в переходном состоянии. Однако в состоянии атомов Н1 и Н2 есть существенное различие. Атом Н3 продолжает движение по направлению к атому Н2 за счет кинетической энергии поступательного движения, а атом Н1 совершает колебательное движение относительно атома Н2. На вершине потенциального барьера возникает взаимодействие в форме притяжения между атомом Н3 и молекулой Н1—Н2, обусловленное обменным взаимодействием энергетических уровней молекулы Н1—Н2 и атома Н3.

На пути от точки 2 к точке 3 энергия отталкивания переходит в энергию поступательного движения молекулы Н2—Н3 и атома Н1. Внутренняя энергия системы уменьшается до энергии конечного состояния (молекулы Н2—Н3 и атома Н1), равной  $E_{\text{total}} = -896,5 \text{ ккал/моль}$ . В точке 3 система находится в состоянии молекулы Н2—Н3 и атома Н1 (конечное состояние системы).

Таким образом, нами были определены исходное, переходное и конечное состояния исследуемой системы, а также обозначен путь реакции. Следующим этапом анализа построенной поверхности потенциальной энергии станет построение графика зависимости полной энергии системы  $\text{H}_2 + \text{H}\cdot$  от координаты реакции.

Любое изменение состояния исследуемой системы описывается движением точки, определяемой уравнением (3), по поверхности потенциальной энергии. Точка, отвечающая состоянию реагирующей системы, движется по поверхности потенциальной по пути минимальных энергетических затрат, по линии минимальных энергетических градиентов. Линию, которую описывает эта точка на поверхности потенциальной энергии, называют путем реакции или координатой реакции. На рисунке 7 представлен график зависимости потенциальной энергии исследуемой системы от координаты реакции.

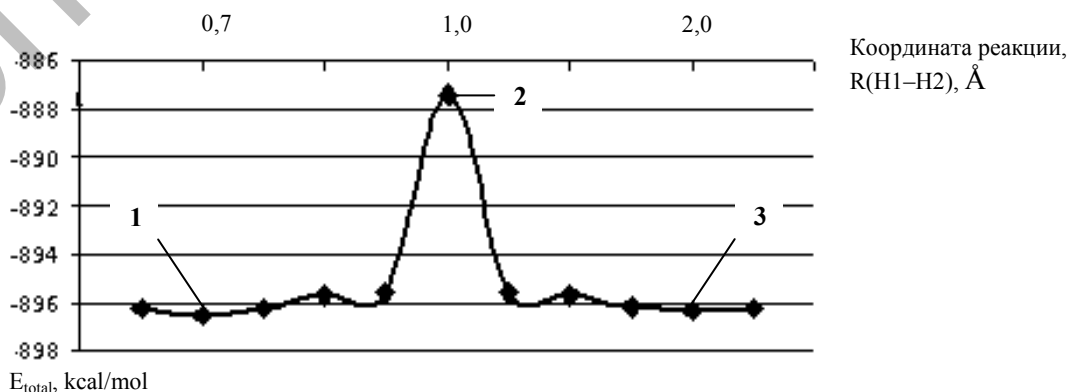


Рис. 7. Зависимость полной энергии системы  $\text{H}_2 + \text{H}\cdot$  от координаты реакции

Путь простейшей реакции обмена  $H_2 + H\cdot$  (рис. 7) будет представлять собой движение точки по кривой потенциальной энергии из исходного состояния 1, через вершину энергетического барьера переходного состояния 2, к конечному состоянию системы 3. Разность между энергией основного состояния переходного комплекса  $E_0^\ddagger (H1-H2-H3)$  и энергией исходных реагирующих веществ ( $E_0 (H1-H2) + E_0 (H3)$ ) дает истинную энергию активации реакции:

$$E_a = E_0^\ddagger (H1-H2-H3) - (E_0 (H1-H2) + E_0 (H3)). \quad (4)$$

Выше нами было показано:

– энергия переходного комплекса  $E_0^\ddagger (H1-H2-H3) = -887,4$  ккал/моль;

– энергия исходных реагирующих веществ ( $E_0 (H1-H2) + E_0 (H3)$ ) =  $-896,5$  ккал/моль.

Тогда энергия активации для рассматриваемой реакции обмена  $H_2 + H\cdot$  составит:

$$E_a = -887,4 + 896,5 = 9,1 \text{ ккал/моль} = 38,1 \text{ кДж/моль}.$$

Опытное значение энергии активации данной реакции  $E = 35,5 \pm 2,1$  кДж/моль. То есть совпадение расчетного значения  $E_a$  и значения энергии, полученного опытным путем, можно считать хорошим. Зная энергию активации, можно вычислить константу скорости реакции при любой температуре, а это позволит, в свою очередь, предсказать скорость химической реакции в любых условиях.

Таким образом, на основании выполненных квантово-химических расчетов нами была построена поверхность потенциальной энергии для простейшей реакции обмена  $H_2 + H\cdot$ . В результате анализа полученной поверхности потенциальной энергии были: определены исходное, переходное и конечное состояния системы; обозначен путь реакции; построен график зависимости полной энергии системы  $H_2 + H\cdot$  от координаты реакции; определена энергия активации реакции. Хорошее согласование полученных данных с экспериментальными свидетельствует об адекватности использованной методики квантово-химического изучения кинетики реакции обмена, которая в дальнейшем может быть использована при изучении кинетики более сложных систем.

## References

1. Great Soviet Encyclopedia / Ed. by A.M.Prokhorov. — 3rd edition. — Volumes 1-30. — Moscow: Soviet Encyclopedia, 1969. — P. 78
2. Leenson I.A. Chemical reactions: the thermal effect, balance, speed. — Moscow: Astrel, 2002. — 192 p.
3. Eremin E.N. Fundamentals of Physical Chemistry: Theory and problems: a textbook for high schools. — Moscow: Exam, 2005. — 480 p.
4. Emanuel N.M., Knorre D.G. Course of Chemical Kinetics. — 4th edition, revised and enlarged. — Moscow: High school, 1984. — 483 p.
5. Bazilevskiy M.V., Rjabov V.M. The methods of quantum chemistry in the theory of intermolecular interactions and solid // Modern Problems of Quantum Chemistry. — Leningrad, 1987. — P. 3–56.
6. von Petersdorff, Tobias. Critical Points of Autonomous Systems // Differential Equations for Scientists and Engineers (Math 246 lecture notes). — 2006 <<http://www.wam.umd.edu/~petersd/stab.html>>
7. Physical chemistry. — 2 volumes // Under the editorship of Krasnov K.S. — 3rd edition, corrected. — Moscow: High school, 2001. — 512 p., 319 p.
8. Denisov E.T., Sarkisov O.M., Lihtenshtein G.I. Chemical kinetics. — Moscow: Chemistry, 2000. — 568 p.
9. Umanskiy S.Y. The theory of elementary act of chemical transformation in the gas. — Moscow: Moscow State Univ., 2000. — 286 p.
10. Solovev M.M. Computer Chemistry. — Moscow: SOLON-Press, 2005. — 536 p.
11. Stepanov N.F. Quantum mechanics and quantum chemistry. — Moscow: Mir, 2001. — 518 p.