

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Издательский центр

**Е.С. Апостолова, А.И. Михайлюк, В.Г. Цирельсон**

## **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РЕАКЦИЙ**

*Учебно-методическое пособие*

Москва 1999

## Содержание

Введение	4
Химические реакции в газовой фазе	5
Элементарный акт химической реакции	9
Теория переходного состояния химической реакции	13
Расчет поверхности потенциальной энергии химической реакции	15
Расчет особых точек ППЭ	19
Путь химической реакции	24
Полуколичественная оценка геометрии переходного состояния химической реакции	28
Квантово-химическое описание реакций в жидкой и твердой фазе	30
Роль орбитальной симметрии	32
Индексы реакционной способности	36
Молекулярный электростатический потенциал	38
Метод граничных орбиталей. Теория жестких и мягких кислот и оснований	43
Абсолютная жесткость и абсолютная мягкость молекулярных систем	48
Функции Фукуи	51
Валентность атома и порядок связи	55
Энергия диссоциации химической связи в молекулярной системе	56
Орбитальные модели взаимодействия молекул с поверхностью.	
Хемосорбция	57
Квантовая химия каталитических реакций	59
Литература	60

*Затратив достаточное количество усилий, всегда можно  
из бесконечного множества теорий выбрать  
удовлетворяющие конечному множеству экспериментов.*

*М. Борн*

## **ВВЕДЕНИЕ**

В методах термохимии и кинетики химическая реакция изучается измерением макроскопических свойств атомно-молекулярных ансамблей. Современная экспериментальная техника позволяет исследовать химический процесс на уровне элементарного акта. Но таким образом исследован узкий круг реакций. Обычно механизм химической реакции, причины различий реакционной способности реагентов получают лишь косвенные обоснования.

Квантовая химия позволяет понять механизмы химических реакций, смоделировать синтез новых молекул с заданными свойствами (молекулярный дизайн). Расчет дает поверхность потенциальной энергии; с особыми точками этой поверхности связаны равновесные и переходные состояния системы в совокупности элементарных актов химической реакции. Анализ особых точек приводит к характеристикам, непосредственно связанным с макроскопическими свойствами молекул. Учет свойств переходного состояния химической реакции и теория возмущений позволяют трактовать результаты квантово-химического расчета и с помощью различных индексов предсказывать реакционную способность молекул.

Пособие содержит обзор этих развиваемых в последние годы подходов. Исчерпывающее обсуждение (и перечень работ) можно найти в книгах из списка литературы. Используются математические понятия (особая точка, статистическая сумма, ...) и методы (градиентный, наискорейшего спуска, ...), изучавшиеся в курсах «Вычислительные методы», «Физическая химия».

Авторы благодарны профессору А.В. Тулубу кафедры квантовой химии химического факультета Санкт-Петербургского университета (СПбГУ) за конструктивные замечания и плодотворное обсуждение пособия.

## Химические реакции в газовой фазе

Квантовая химия по сравнению с кинетикой и термохимией открывает новые возможности для изучения химических реакций, позволяя расчетным путем проследить ненаблюдаемое экспериментально движение реагирующей системы между реагентами и продуктами. Однако как всякое теоретическое рассмотрение она нуждается в экспериментальном подтверждении. Рассмотрим, какие величины и как следует рассчитывать, чтобы описать химические реакции и корректно сравнить результаты теоретических расчетов с экспериментом.

Ответ на первую часть вопроса дают статистическая термодинамика и теория химической кинетики. В их основе лежат представления Аррениуса, развитые в теории абсолютных скоростей химических реакций (они подробно рассматриваются в курсе «Физическая химия»):

- *поверхность потенциальной энергии (ППЭ)* как вещественный образ химической реакции;
- *минимумы ППЭ* в долинах реагентов и продуктов реакции, соответствующие равновесным состояниям;
- *переходное состояние* или активированный комплекс – точка максимума ППЭ;
- *путь химической реакции* – классическая траектория поступательного движения изображающей точки из долины реагентов в долину продуктов через точку переходного состояния.

Успех теоретических расчетов скоростей химических реакций доказал плодотворность этих понятий.

Квантовая теория выявила физический смысл вышеперечисленных интуитивных представлений и дала им строгие определения. Это позволило разработать методы их расчета и ответить на вопрос как следует рассчитывать величины, описывающие химические реакции.

Схема сравнения результатов квантово-химических расчетов с данными измерений по методам термохимии и кинетики для реакций между молекулами

идеальных газов представлена рис. 1 [1]. Прежде всего принимают приближение Борна-Оппенгеймера, в результате чего уравнение Шредингера для электронно-ядерной системы распадается на уравнение Шредингера для электронов и уравнение Шредингера для ядер. Колебательную задачу, состоящую в решении уравнения Шредингера для ядер, мы опускаем из рассмотрения. Совокупность решений уравнения Шредингера для электронов при различных конфигурациях ядерной подсистемы определяет *поверхность потенциальной энергии (ППЭ)* химической реакции как совокупность точек, характеризуемых определенной энергией системы при фиксированном положении ядер. Решение электронного уравнения Шредингера по методу молекулярных орбиталей было рассмотрено в разделе «Квантовая химия молекулы» курса «Введение в квантовую химию». Для понимания последующего материала достаточно помнить, что в результате получают потенциальную энергию основного состояния реагирующей системы и электронная волновая функция. Мы опускаем из рассмотрения все случаи, когда приближение Борна-Оппенгеймера несправедливо и взаимодействием электронной и ядерной подсистем пренебречь нельзя (другими словами, мы, в частности, не касаемся свойств, обусловленных эффектом Яна-Теллера). Ограничимся рассмотрением ППЭ основного электронного состояния реагирующей системы.

Размерность пространства, в котором определяется ППЭ, для  $N$  взаимодействующих частиц задается числом координат, принятых в качестве степеней свободы ( $3N - 6$  для нелинейных и  $3N - 5$  для линейных систем, соответственно) плюс 1 (энергия):  $3N - 5$  ( $3N - 4$ ). Из всех этих координат

**Уравнение Шредингера для электронов и ядер**

*Приближение Борна-Оппенгеймера*

**Уравнение Шредингера для электронов. Уравнения Хартри-Фока**

**Уравнение Шредингера для ядер**

*Теория молекулярных орбиталей*

**Поверхность потенциальной энергии основного состояния реагирующей системы.**

**Энергетические профили и двумерные сечения**

*Оптимизация геометрии*

**Геометрия и энергия равновесного состояния реагирующей системы**

**Геометрия и энергия переходного состояния реагирующей системы**

*Разделение колебаний и вращений*

**Моменты инерции**

**Силовые постоянные**

**Вращательные энергетические уровни реагирующей системы**

**Колебательные энергетические уровни реагирующей системы**

*Статистическая термодинамика*

**Трансляционная функция распределения реагирующей системы**

**Вращательная функция распределения реагирующей системы**

**Колебательная функция распределения реагирующей системы**

**Энергия нулевых колебаний реагирующей системы**

**Энтальпия, энтропия, теплоемкость,...**

*Методы термодинамики*

**Энтальпия активации, энтропия активации,...**

*Методы кинетики*

Рис. 1. Приближенная схема вычисления термодинамических и кинетических параметров реагирующих молекул идеальных газов по их молекулярным свойствам. Жирным шрифтом выделены промежуточные результаты вычислений, курсивом – приближения или (и) методы их получения

может быть выделена одна, непрерывно соединяющая долину исходных веществ и долину продуктов через точку локального максимума – *переходное состояние или активированный комплекс*. Эта координата называется *координатой реакции*.

Для количественного описания реакций интерес представляют одно- и

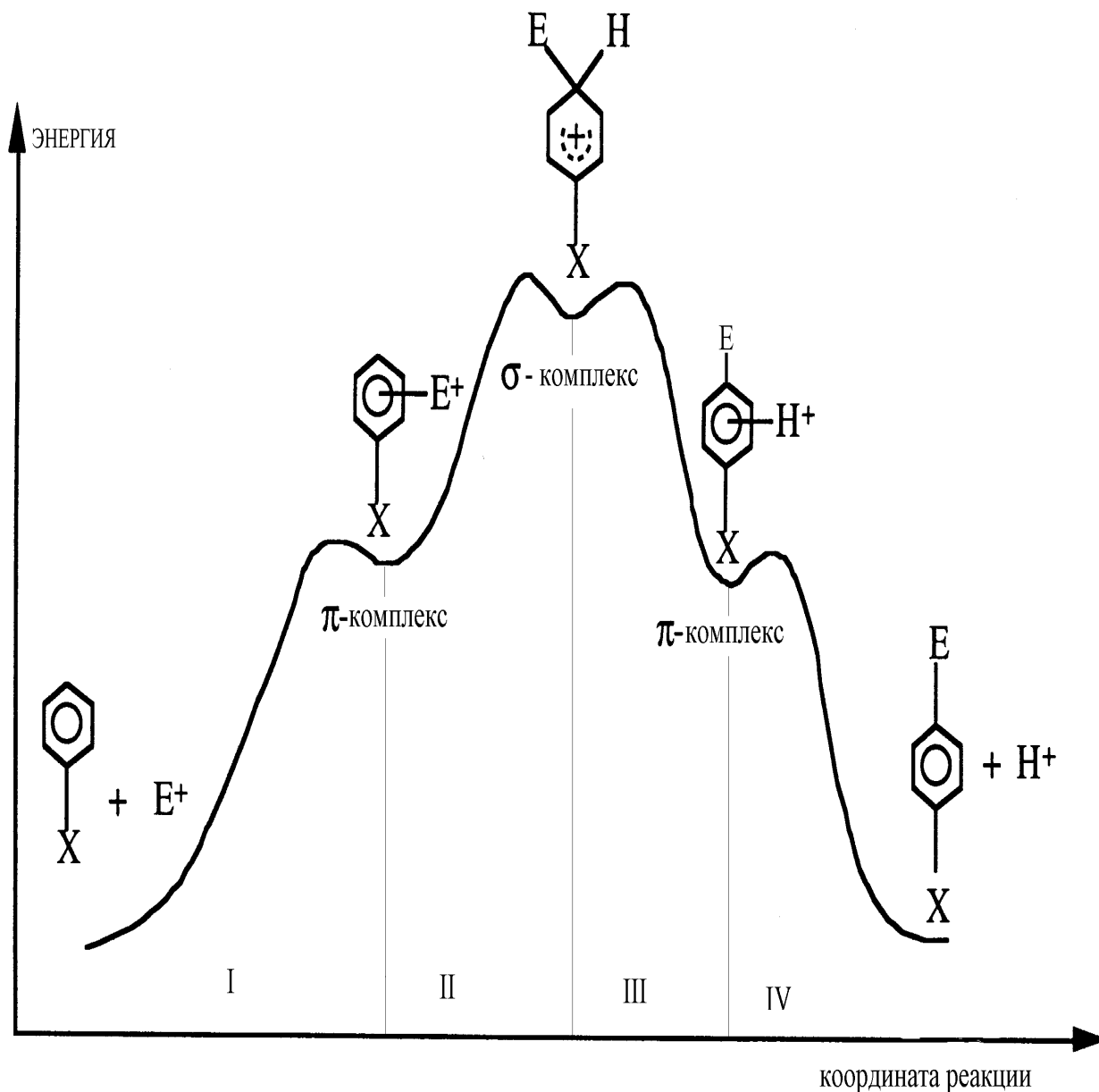


Рис. 2. Энергетический профиль ППЭ вдоль координаты реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце. Цифрами обозначены четыре стадии реакции

двумерные сечения ППЭ. Часто детали ППЭ вдоль координаты реакции достаточно информативны. Рассмотрим, в качестве примера, представленное рис. 2 одномерное сечение ППЭ (энергетический профиль) вдоль координаты реакции

электрофильного замещения в ароматическом кольце в пара-положении по отношению к заместителю X. Минимумы ППЭ соответствуют наблюдаемым в ходе реакции равновесным состояниям – бесконечно удаленным реагентам и продуктам, а также нестабильным интермедиатам; седловые точки ППЭ (одномерные максимумы) – переходным состояниям. Их положение на ППЭ ищут, оптимизируя геометрию реагирующей системы (смотри ниже). По количеству седловых точек ППЭ можно выделить четыре стадии рассматриваемой реакции. На стадии I между  $\pi$ -электронной системой ароматического кольца и электрофилом  $E^+$  происходит образование неспецифического  $\pi$ -комплекса донорно-акцепторного типа. На стадии II образуется специфический  $\sigma$ -комплекс (интермедиат Уэланда), в котором атом углерода ароматического кольца в пара-положении по отношению к заместителю X связан и с электрофилом  $E^+$ , и с уходящим протоном  $H^+$ . На стадии III между  $\pi$ -электронной системой замещенного ароматического кольца и уходящим протоном  $H^+$  происходит образование неспецифического  $\pi$ -комплекса донорно-акцепторного типа. На стадии IV  $\pi$ -комплекс распадается на продукты реакции.

### **Элементарный акт химической реакции.**

В квантовой химии каждую стадию реакции принято рассматривать как элементарный акт (единичный акт превращения реагентов в продукты). Пример такого рассмотрения для элементарного акта некоторой многостадийной реакции представлен рис. 3. Сечение (профиль) ППЭ вдоль координаты реакции для элементарного акта (в общем случае) содержит 5 особых точек:

1. Бесконечно удаленные реагенты.
2. Предреакционный комплекс – ван-дер-ваальсов или со специфическими



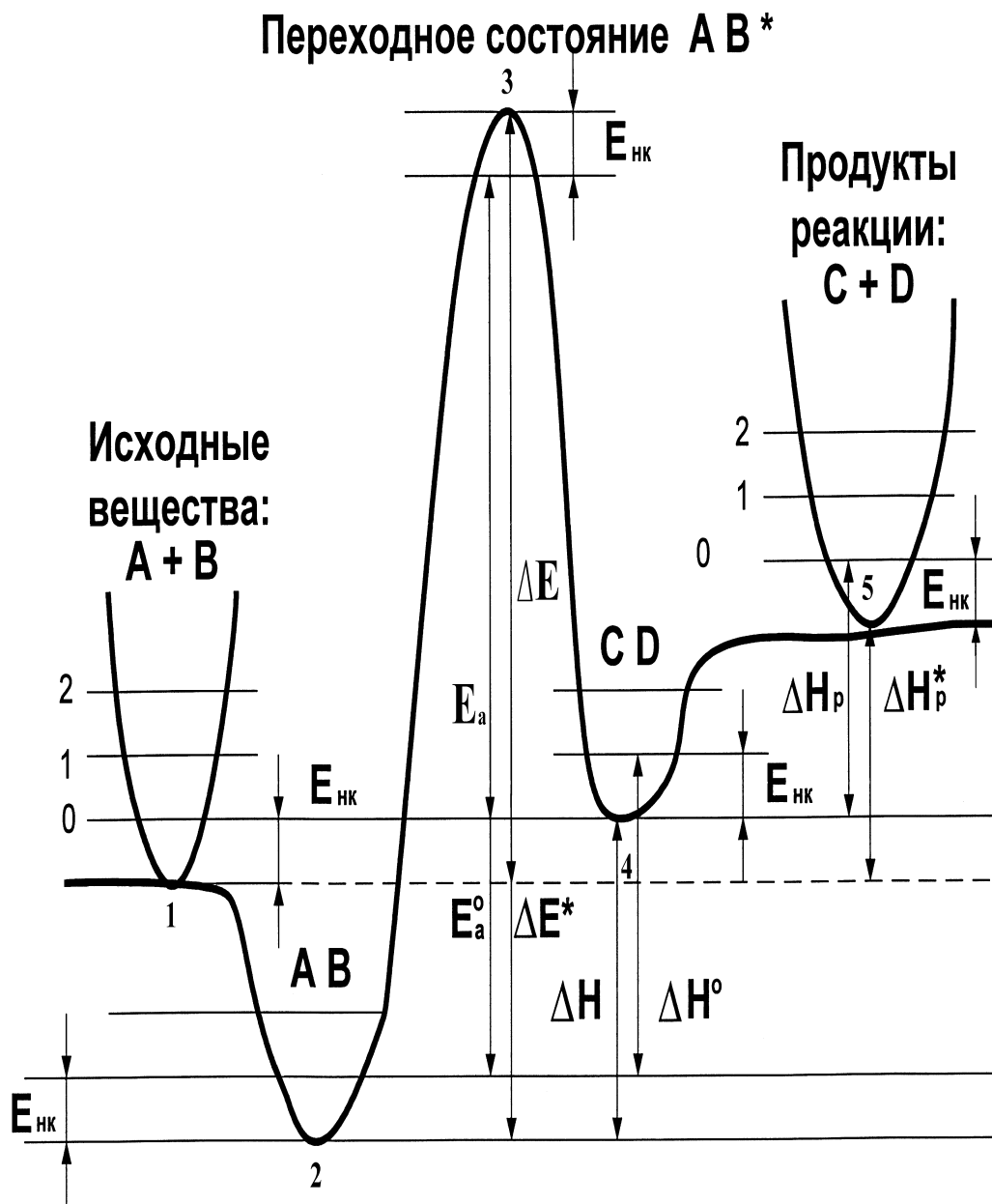


Рис. 3. Энергетический профиль ППЭ вдоль координаты реакции для элементарного акта некоторой многостадийной реакции взаимодействиями.

3. Переходное состояние.

4. Послереакционный комплекс – ван-дер-ваальсов или со специфическими взаимодействиями.

5. Бесконечно удаленные продукты.

Отметим, что на больших расстояниях взаимодействие между частицами реагентов или продуктов может быть описано и достаточно простыми потенциалами без анализа всех деталей строения ППЭ [2].

Характеристиками реакционной способности системы являются разности энергий перечисленных особых точек, относящиеся к  $T = 0$  К. Рассмотрим два основных вида реакций, состоящих в преобразовании : 1) предреакционного комплекса АВ в послереакционный комплекс CD; 2) реагентов А + В в продукты С + D.

1) Для реакции  $AB \leftarrow CD$  :

- Энергия активации  $E_a^0$  или  $\Delta E^*$  – разность полных энергий переходного состояния  $AB^*$  (3) и предреакционного комплекса АВ (2).
- Тепловой эффект химической реакции  $\Delta H^0$  или  $\Delta H$  – разность полных энергий после- и предреакционного комплексов CD (4) и АВ (2).

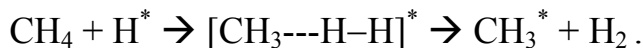
2) Для реакции  $A + B \leftarrow C + D$  :

- Энергия активации  $E_a$  или  $\Delta E$  – разность полных энергий переходного состояния  $AB^*$  (3) и свободных реагентов А + В (1).
- Тепловой эффект химической реакции  $\Delta H_p$  или  $\Delta H_p^*$  – разность полных энергий продуктов С + D (5) и реагентов А + В (1).

Заметим, что рассмотрение межмолекулярных взаимодействий, важнейшее, в частности, в биохимических процессах, основано на изучении реакций вида  $A + B \leftarrow AB$ . При этом рассчитывается разность полных энергий комплекса АВ (2) и свободных реагентов А + В (1).

Преобразование энергии активации  $E_a^0$  в  $\Delta E^*$ ,  $E_a$  в  $\Delta E$  и теплового эффекта  $\Delta H^0$  в  $\Delta H$ ,  $\Delta H_p$  в  $\Delta H_p^*$  может быть осуществлено с помощью энергии нулевых колебаний  $E_{нк}$  исследуемых систем (см. ниже).  $E_{нк}$  – разность энергий низшего колебательного состояния гармонического осциллятора (при значении полного колебательного квантового числа, равном нулю) и минимума ППЭ, соответствующего изучаемому состоянию системы.

В качестве примера рассмотрим результаты квантово-химического расчета первой стадии реакции радикального окисления метана, весьма важной с технологической точки зрения:



Оптимизация конформации ядер проводилась по неограниченному методу Хартри-Фока в базисе 6-31G\*\* с учетом корреляционной энергии во втором порядке теории возмущений Меллера-Плессета. Затем при оптимальных координатах ядер электронная корреляция рассчитывалась в четвертом порядке теории возмущений в пространстве однократно, дважды, трижды и четырежды возбужденных электронных конфигураций в базисе 6-311G\*\*. Значения энергии реагентов  $\text{CH}_4 + \text{H}^*$  (1), переходного состояния  $[\text{CH}_3\text{---H---H}]^*$  (3) и продуктов  $\text{CH}_3^* + \text{H}_2$  (5) составили  $-40.904653$ ,  $-40.877049$  и  $-40.899445$  а.е., соответственно (1 а.е. = 2625.5 кДж/моль). Энергия активации  $\Delta E$  получилась равной 72.47 кДж/моль. Поправка на энергию нулевых колебаний  $E_{\text{нк}}$  (1) –  $E_{\text{нк}}$  (3)  $-5.56$  кДж/моль позволила рассчитать энергию активации  $E_a$  66.91 кДж/моль, сравнимую с экспериментальным значением 46.0–50.2 кДж/моль.

Легко видеть, что по абсолютной величине энергия активации  $\Delta E$  ( $E_a$ ) много меньше полных энергий реагентов и переходного состояния, с которыми она вычисляется. Поэтому использование расширенного базиса и учет корреляционной энергии весьма желательны (смотри раздел «Квантовая химия молекул» курса «Введение в квантовую химию») для повышения точности расчета. Параметры  $\Delta E$  ( $E_a$ ),  $\Delta E^*$  ( $E_a^0$ ),  $\Delta H$  ( $\Delta H^0$ ),  $\Delta H_p^*$  ( $\Delta H_p$ ) обычно применяют для расчета термодинамических и кинетических параметров, которые в рамках теории переходного состояния могут сравниваться с экспериментальными величинами.

### Теория переходного состояния химической реакции

Рассмотрим связь расчетной энергии активации с получаемой косвенным образом из эксперимента величиной  $E_a^T$  – параметром уравнения Аррениуса [3]. Уравнение Аррениуса определяет (установленную обобщением

экспериментальных данных) температурную зависимость константы скорости химической реакции  $k(T)$ :

$$k(T) = A \exp(-E_a^T / RT), \quad (1)$$

$R$  – универсальная газовая постоянная. С другой стороны, в теории абсолютных скоростей химических реакций (включающей в себя теорию активных соударений и теорию активированного комплекса) впервые была объяснена слабая температурная зависимость предэкспоненциального множителя  $A$  и параметра  $E_a^T$ :  $A = A(T)$ ,  $E_a^T = E_a^T(T)$  и обнаружено соотношение между определяемой экспериментально термодинамической функцией – свободной энергией активации  $\Delta G^*$  и расчетным параметром  $E_a^T$ . В теории активированного комплекса  $k(T)$  определяется уравнением :

$$k(T) = (k_B T / h) \exp(-\Delta G^* / RT) = (k_B T / h) (Q^*(T) / Q_{AB}(T)) \exp(-E_a^T / RT). \quad (2)$$

Здесь  $h$  – постоянная Планка,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $E_a^T$  – энергия активации, рассчитываемая как разность между низшими энергетическими уровнями переходного состояния и реагентов с учетом температурной поправки и энергии нулевых колебаний  $E_{нк}$  (рис. 3),  $Q^*(T)$  и  $Q_{AB}(T)$  – статистические суммы переходного состояния и предреакционного комплекса соответственно.  $Q_{AB}(T)$  приближенно может быть заменена произведением статистических сумм свободных реагентов  $\prod Q_i(T)$ .

Напомним, что в термодинамике статистическими суммами принято характеризовать вероятность пребывания системы в определенных поступательных, колебательных и вращательных состояниях, причем

$$Q(T) = Q_{\text{поступ.}}(T) Q_{\text{колеб.}}(T) Q_{\text{вращ.}}(T), \quad (3)$$

где  $Q_{\text{поступ.}}(T)$ ,  $Q_{\text{колеб.}}(T)$ ,  $Q_{\text{вращ.}}(T)$  – соответственно поступательная, колебательная и вращательная статистические суммы, рассчитываемые по стандартным формулам :

Сопоставляя уравнения (1) и (2), можно заключить, что параметр  $E_a^T$  уравнения Аррениуса для температурной зависимости константы скорости  $k(T)$  имеет смысл энергии активации химической реакции. Сравнение экспериментальной величины  $E_a^T$  с расчетной величиной  $E_a^0$  может быть осуществлено с учетом температурной поправки:

$$E_a^T = E_a^0 + \alpha RT \quad (4)$$

( $\alpha=1$  для мономолекулярных и  $\alpha=1/2$  для бимолекулярных реакций). Сравнение  $E_a^T$  с расчетной величиной  $\Delta E^*$  возможно с учетом поправки на энергию нулевых колебаний переходного состояния и предреакционного комплекса АВ. Обозначим последние как  $E_{\text{нк}}^*$  и  $E_{\text{нк}}^{\text{AB}}$ , соответственно:

$$E_a^0 = \Delta E^* + E_{\text{нк}}^* - E_{\text{нк}}^{\text{AB}} \quad (5)$$

$$\Delta E^* = U^* - U^{\text{AB}}, \quad (6)$$

где  $U^*$ ,  $U^{\text{AB}}$  – потенциальная энергия переходного состояния и предреакционного комплекса в равновесной конфигурации ядер.

Энергия нулевых колебаний определяется уравнением :

$$E_{\text{нк}_i} = N_A \sum h\nu_i, \quad (7)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\nu_i$  – частоты гармонических колебаний при значении полного колебательного квантового числа, равном нулю.

Уравнения (1) – (6) позволяют заключить, что энергия активации химической реакции  $E_a^T$ , полученная косвенным путем из эксперимента, должна сравниваться с расчетными величинами  $E_a^0$  и  $\Delta E^*$ , исправленными на температуру процесса ( $E_a^0$ ) и на энергию нулевых колебаний ( $\Delta E^*$ ).

Современная экспериментальная техника лазерной импульсной спектроскопии предоставляет возможность прямого измерения энергии активации. Правда, в настоящее время она приложима лишь к весьма узкому кругу реакций, связанных с разрывом выделенной локализованной связи в многоатомной молекуле (например,  $\text{ClF}_3 (h\nu) \rightarrow \text{I}^* + \text{CF}_3^*$ ). Лазер на  $\text{CO}_2$  позволяет осуществлять многоквантовое возбуждение определенного колебательного состояния молекулы (в рассматриваемом примере – валентного колебания связи Cl). В этом случае энергия активации реакции разрыва связи Cl характеризуется числом квантов электромагнитного излучения, после поглощения которого молекулой  $\text{ClF}_3$  наблюдается образование продуктов реакции ( $\text{I}^* + \text{CF}_3^*$ ).

**Расчет поверхности потенциальной энергии химической реакции** состоит в оптимизации геометрии и энергии реагирующей системы при фиксированных координатах атомов [4-7]. На рис. 4 – 6 представлены примеры

сечений ППЭ для реакций обмена и изомеризации. Изолинии на двумерных сечениях ППЭ соединяют точки с одинаковыми значениями энергии. Координата реакции проходит через энергетическую ложбину ППЭ.

Она соединяет через одномерный максимум два локальных минимума, отвечающих реагентам и продуктам реакции. Одномерному максимуму соответствует переходное состояние (на двумерных плоских сечениях рис. 4,б и рис. 5,а переходное состояние обозначено крестиком).

На рис. 4 представлен общий вид ППЭ простейшей реакции обмена между атомом А и молекулой ВС [7]:



При коллинеарном сближении реагентов ППЭ определяют всего две внутренние координаты : межъядерные расстояния  $R_{AB}$  и  $R_{BC}$ , что допускает достаточно строгие расчеты. Относительное расположение локальных минимумов ППЭ, соответствующих реагентам и продуктам, и седловой точки переходного состояния определяется тем, является ли рассматриваемая реакция обмена экзотермической (например,  $CH_4 + OH^* \rightarrow CH_3^* + H_2O$ ), эндотермической (например,  $CH_4 + H^* \rightarrow CH_3^* + H_2$ ) или теплонейтральной (например,  $H^* + H_2 \rightarrow H_2 + H^*$ ).

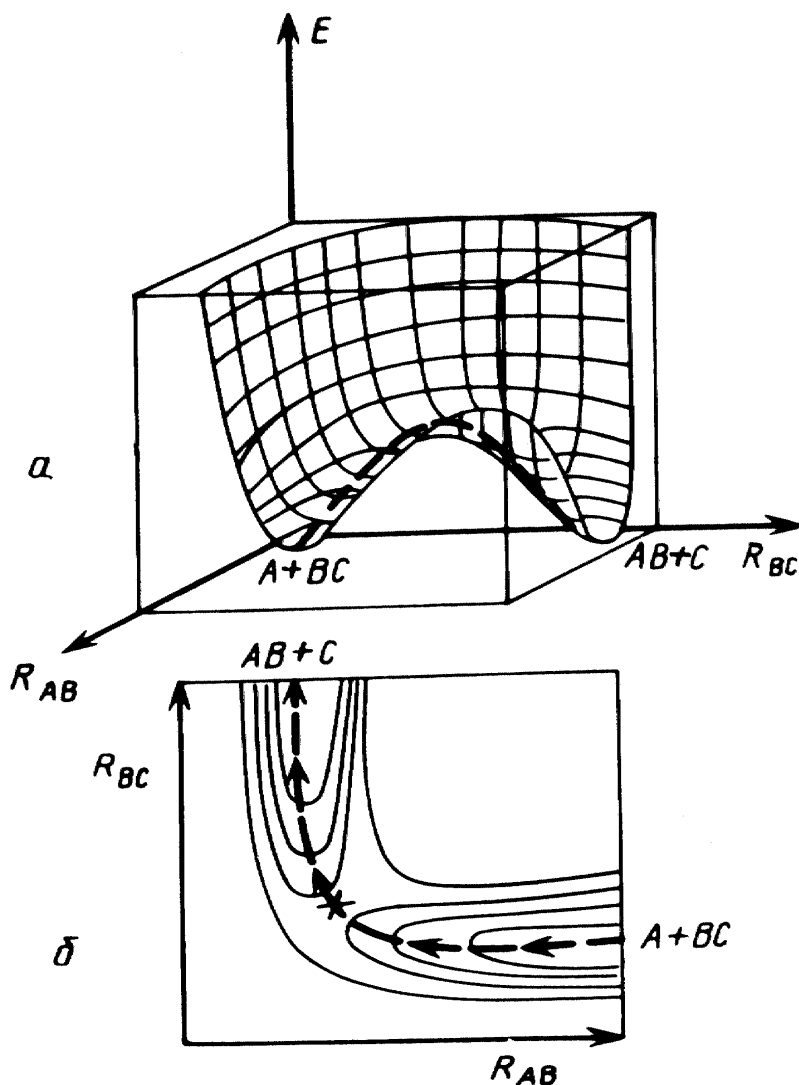
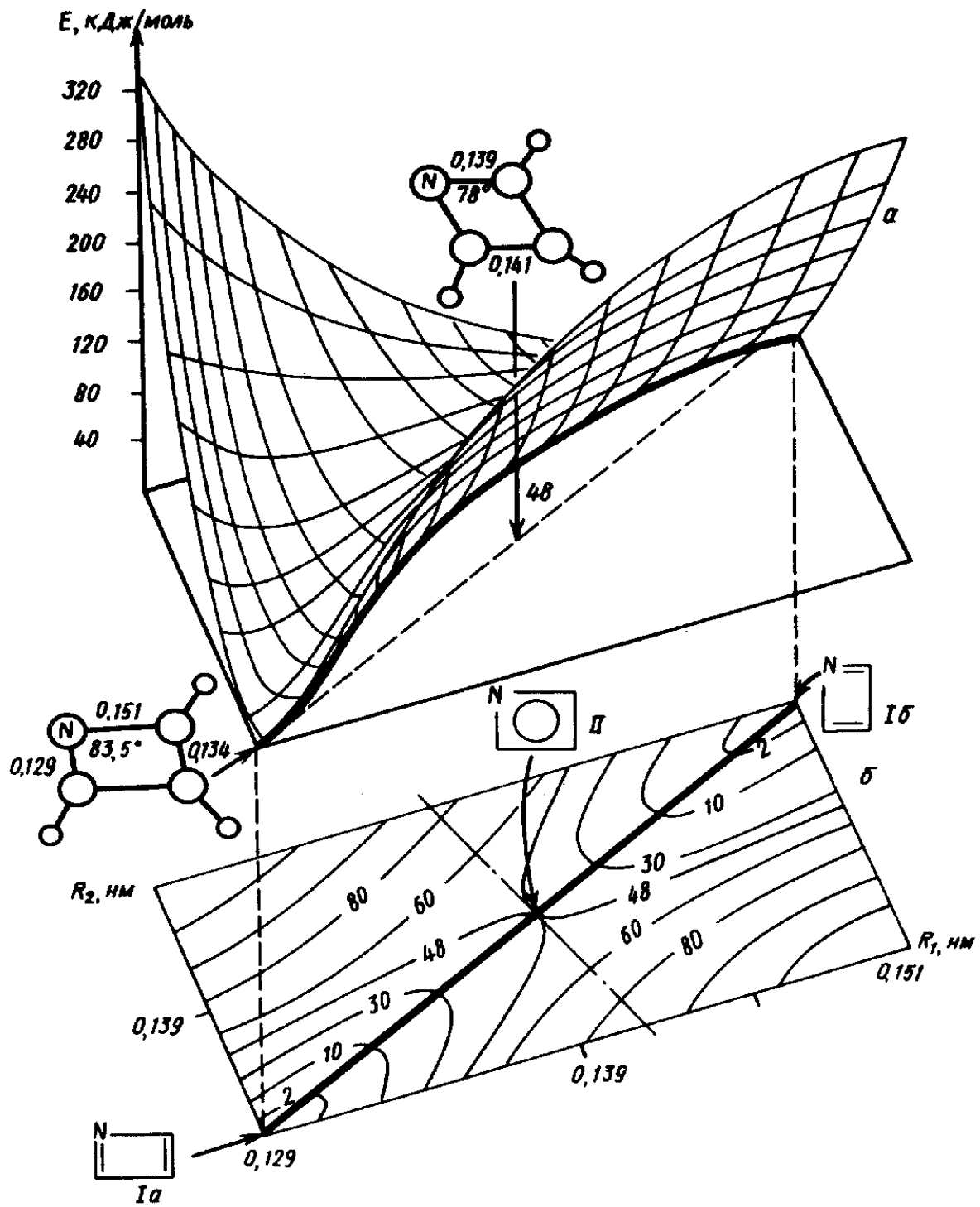


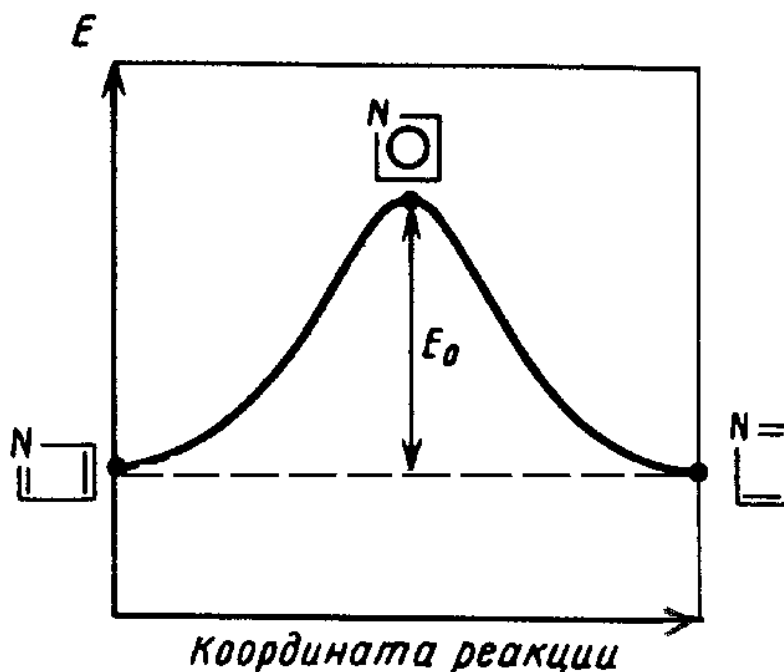
Рис. 4 Двумерные объемное (а) и плоское (б) сечения ППЭ для реакции обмена  $A + BC \rightarrow AB + C$ .

Квантовая химия позволяет не только интерпретировать свойства известных систем, но и моделировать новые соединения с наперед заданными свойствами. На рис. 5 изображена ППЭ экспериментально пока не известной молекулы азациклобутана, отражающая ее



a





б

Рис. 5 Сечения ППЭ для реакции изомеризации молекулы азациклобутана: двумерное объемное и плоское в координатах  $R_1$  и  $R_2$  – длинах ординарной и двойной связей CN, соответственно (а) и одномерное, вдоль координаты реакции – линейной комбинации координат  $R_1$  и  $R_2$  (б)

предсказываемую вырожденную изомеризацию. На двумерном сечении ППЭ в координатах  $R_1$  и  $R_2$  (длинах ординарной и двойной связей CN) наблюдаются два локальных минимума, отвечающие стабильным изомерам молекулы (рис. 5,а). Координата реакции проходит через переходное состояние с близкими к выровненным связями CN и является функцией координат  $R_1$  и  $R_2$  (рис. 5,а,б).

На рис. 6 представлена ППЭ реакции изомеризации 2-фторэтильного катиона [6]. Экспериментально было установлено, что катионы такого типа являются нестабильными интермедиями реакции электрофильного присоединения к двойной связи СС при протекании ее по ионному механизму. Теоретические исследования были направлены, главным образом, на установление структуры этих катионов и относительной устойчивости их изомерных форм. ППЭ, изображенная на рис. 6, обнаруживает интересную особенность : путь реакции соединяет

циклическую и нециклическую формы 2-фторэтильного катиона через два последовательных переходных состояния.

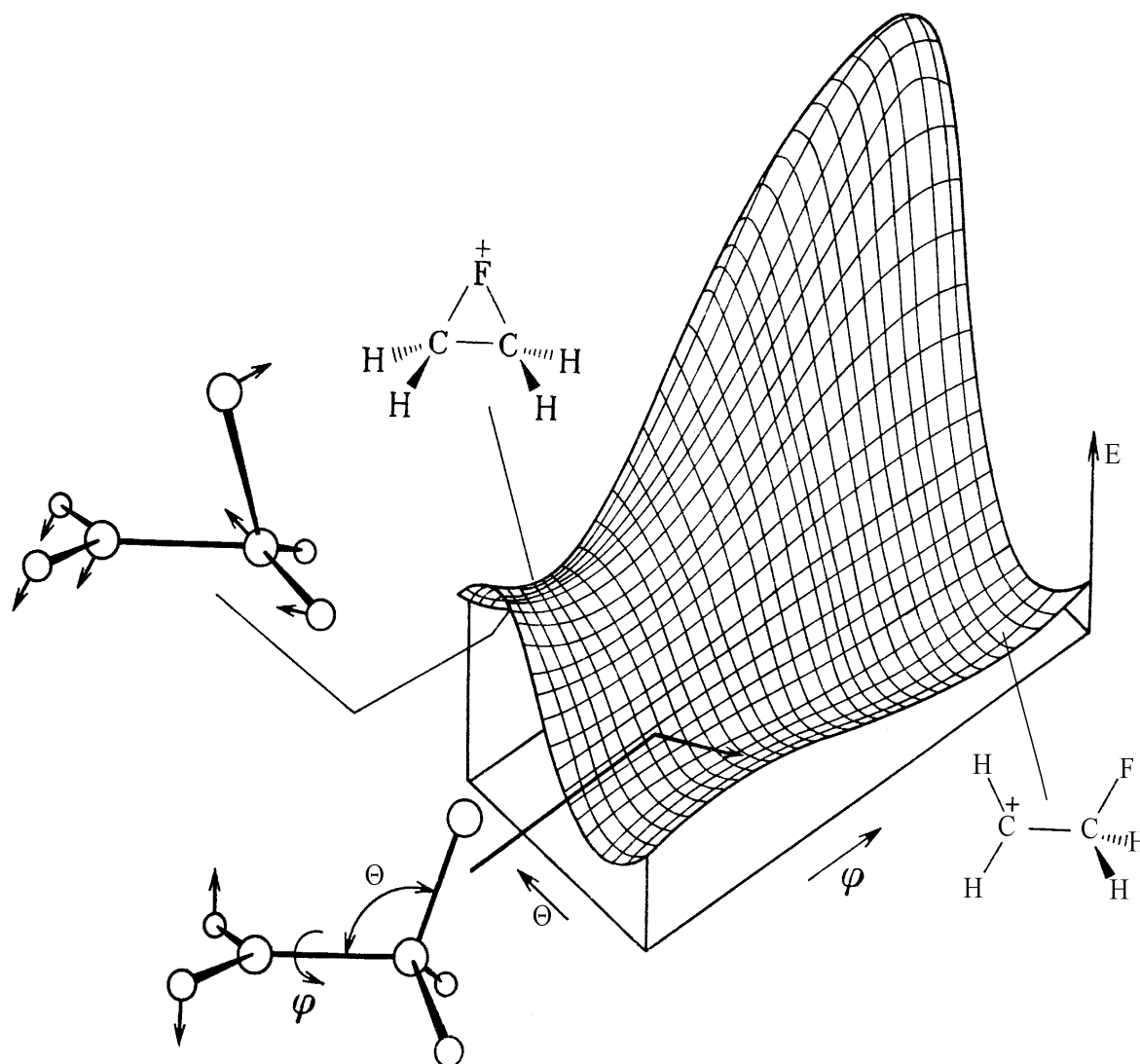


Рис. 6. ПЭ реакции изомеризации 2-фторэтильного катиона как функция двух угловых переменных  $\Theta$  и  $\varphi$

**Расчет особых точек ПЭ** осуществляется в предположении [2,4,5], что реагентам, продуктам, пред- и послереакционным комплексам соответствуют локальные минимумы, а переходному состоянию – седловая точка ПЭ (рис. 7). В этих точках выполняются условия стационарности: производная от потенциальной энергии по всем координатам (градиент энергии) равна нулю:

$$\frac{\partial U}{\partial Q_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N-6(5). \quad (8)$$

В *минимуме* все собственные значения матрицы  $G$  вторых производных от потенциальной энергии по координатам (*матрицы Гессе* или *гессиана*) положительны:

$$G_{ii} = \partial^2 U / \partial Q_i^2 > 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N-6(5). \quad (9)$$

$Q_i$ , – нормальные колебательные координаты.

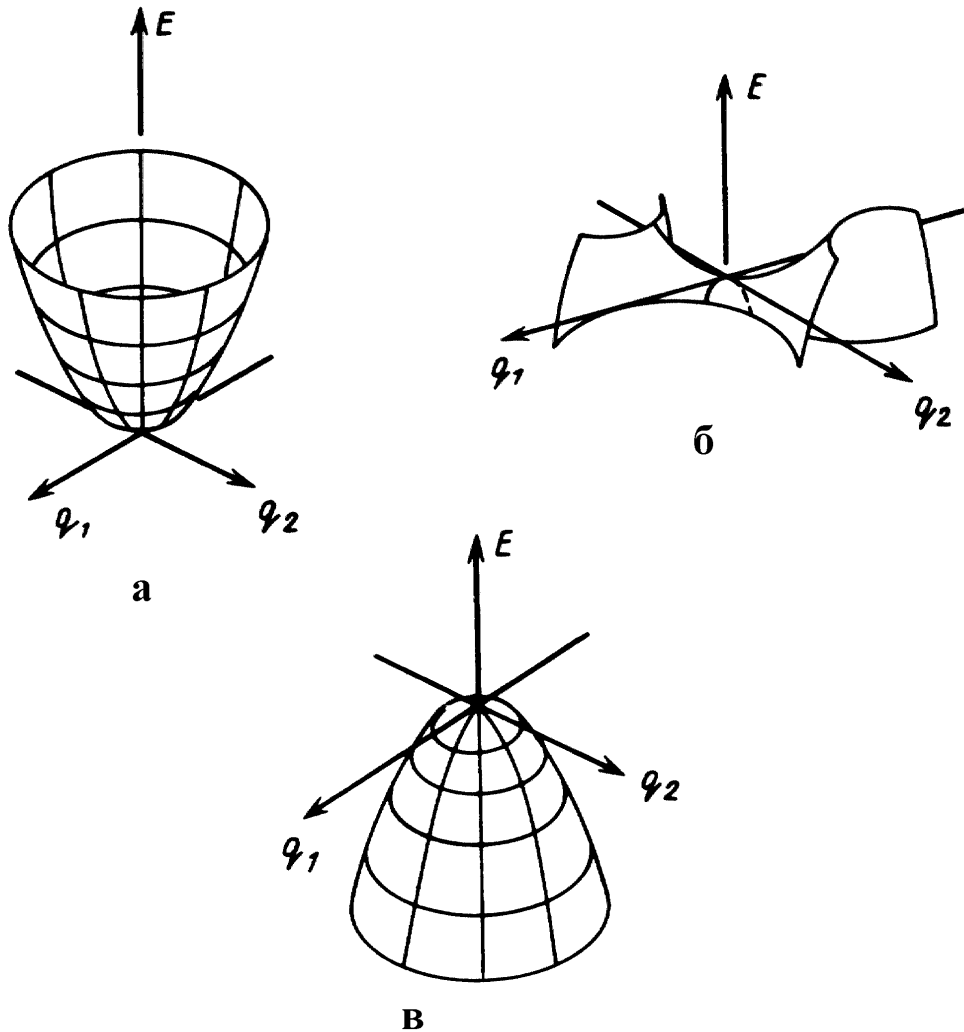


Рис. 7. Особые точки ППЭ : локальный минимум (а), седловая точка (б), двумерный максимум (в)

В *седловой точке* переходного состояния (одномерном локальном максимуме) на ППЭ, для набора нормальных координат  $Q_i$ , в базисе которых матрица Гессе диагональна ( $\partial^2 U / \partial Q_i \partial Q_j = 0$ ,  $i \neq j$ ) из собственных чисел гессиана одно и только одно отрицательно:

$$\begin{aligned} \partial^2 U / \partial Q_r^2 < 0, & \quad \text{для некоторой координаты } Q_r, \\ \partial^2 U / \partial Q_i^2 > 0, & \quad \text{при } i \neq r \end{aligned} \quad (10)$$





Вычисления завершаются, когда сумма абсолютных величин всех первых производных  $\partial U/\partial \alpha_i$  становится меньше некоторого малого значения  $\varepsilon$ . В современных квантово-химических программных комплексах обычно используется значение  $\varepsilon \sim 10^{-5}$ . Кроме того, контролируется выполнение теоремы вириала. Реальное время расчета стационарных точек ППЭ определяется качеством геометрии нулевого приближения. Существенную сложность создает многомерность пространства оптимизируемых параметров и, в особенности, то обстоятельство, что значения производных  $\partial U/\partial \alpha_i$  могут для разных  $\alpha_i$  существенно различаться. Этим иногда обусловлена слабая сходимость процесса.

Многообразие вариантов метода наискорейшего спуска обусловлено наличием разных способов расчета градиента и гессиана скалярных функций. На ППЭ, близких к параболическим, все градиентные методы обеспечивают квадратичную сходимость результата. Если же ППЭ имеет участки с малой кривизной, (что часто бывает, например, в окрестности переходных состояний реакций с переносом протона), то любой из методов может привести к расходимости или к осциллирующему характеру итерационного процесса. Наименее чувствителен к уменьшению кривизны ППЭ *метод Ньютона-Рафсона* с расчетом гессиана на каждой итерации (требующий значительных затрат машинного времени).

Хорошее приближение для начальной геометрии равновесных состояний молекул и молекулярных комплексов, участвующих в реакции, дают рентгено- и электроноструктурный анализ или спектроскопические структурные исследования. Геометрию переходного состояния, вероятно, можно будет получить методом импульсного структурного анализа, использующего синхротроны и координатные детекторы.

## Путь химической реакции

Попытки разработать общий алгоритм локализации *переходного состояния* привели к интуитивным неоднозначным представлениям о *пути химической реакции*, соединяющем соседние минимумы ППЭ через седловую точку переходного состояния. Понятно, что таких путей можно построить много. По классическому определению Эйринга и Поляни (1931г.) путь химической реакции есть *путь минимальной энергии*. Его также можно определить как *путь наискорейшего спуска* и т. д. Другой трудностью является неинвариантность пути химической реакции относительно ортогонального преобразования координат. На рис. 4 путь минимальной энергии реакции обмена на сечении ППЭ обозначен жирной штриховой линией, реакции изомеризации молекулы азациклобутана на рис. 5 – жирной сплошной линией. На сечении ППЭ реакции изомеризации 2-фторэтильного катиона (рис. 6) из ряда альтернативных вариантов может быть выбран единственный путь минимальной энергии, соединяющий локальные минимумы двух метастабильных изомеров через два последовательные переходные состояния.

На основе этих представлений был развит [8] *метод координаты реакции*. Важную роль в нем играет понятие внутренней координаты. В 1970 г. Фукуи дал определение единственной *внутренней координаты реакции* – пути наискорейшего спуска из переходного состояния на ППЭ в долину реагентов или продуктов, удовлетворяющего классическим уравнениям движения:

$$Q_i = \partial H / \partial p_i, \quad p_i = - \partial H / \partial Q_i. \quad (11)$$

Здесь  $Q_i$  – компонента производной внутренней координаты реакции по времени,  $p_i$  – компонента производной обобщенного (сопряженного) импульса по времени,  $H$  – функция Гамильтона молекулы.

В настоящее время *путь химической реакции* обычно определяют как *путь, задаваемый внутренней координатой реакции в базисе масс-взвешенных координат*. Масс-взвешенные координаты определяются как  $Q_i = \sum_j m_j^{1/2} a_{ij} \alpha_j$ , где  $\alpha_j$

$= x, y, z$ ;  $a_i$  – коэффициенты разложения внутренней координаты реакции по декартовым. Внутренняя координата реакции  $Q$  есть путь минимальной энергии, проходящий через долину реагентов, долину продуктов и точку переходного состояния.

Если переходное состояние известно, то путь химической реакции может быть восстановлен по *методу локальной квадратичной аппроксимации*. Внутренняя координата реакции задается собственным вектором матрицы Гессе, соответствующим одному отрицательному собственному значению (см. условие (10)), в окрестности переходного состояния и путями наискорейшего спуска в долину реагентов и в долину продуктов вне указанной окрестности. Такую возможность предоставляет, например, программный комплекс GAMESS [9].

Если переходное состояние неизвестно, то определение внутренней координаты реакции возможно по простейшему варианту метода координаты реакции: выделяют один структурный параметр реакции и монотонно его варьируют, оптимизируя на каждом шаге остальные степени свободы системы. При этом ход реакции должен описываться энергетическим профилем типа представленного рис. 5, б. Однако оказалось, что этот метод работает только в случае мономолекулярных реакций диссоциации или образования выделенной локализованной связи и в случае бимолекулярных  $S_N2$ -реакций, в которых разрыв и образование связи происходит синхронно. В остальных случаях координата реакции является линейной комбинацией структурных параметров реагирующей системы.

Использование единственного параметра может привести к серьезной ошибке [4,6]- возникновению не имеющего физического смысла гистерезиса путей прямой и обратной реакций (пример: реакция  $CH_2 + H_2 \leftarrow CH_4$ ). Суть сказанного поясняет пример гипотетической реакции  $A \leftarrow B$  (рис. 8) с двухпараметрической ППЭ [6]. Выберем в качестве координаты реакции параметр  $x$ . Если двигаться из локального минимума  $A$ , на каждом шаге увеличивая координату  $x$  и минимизируя

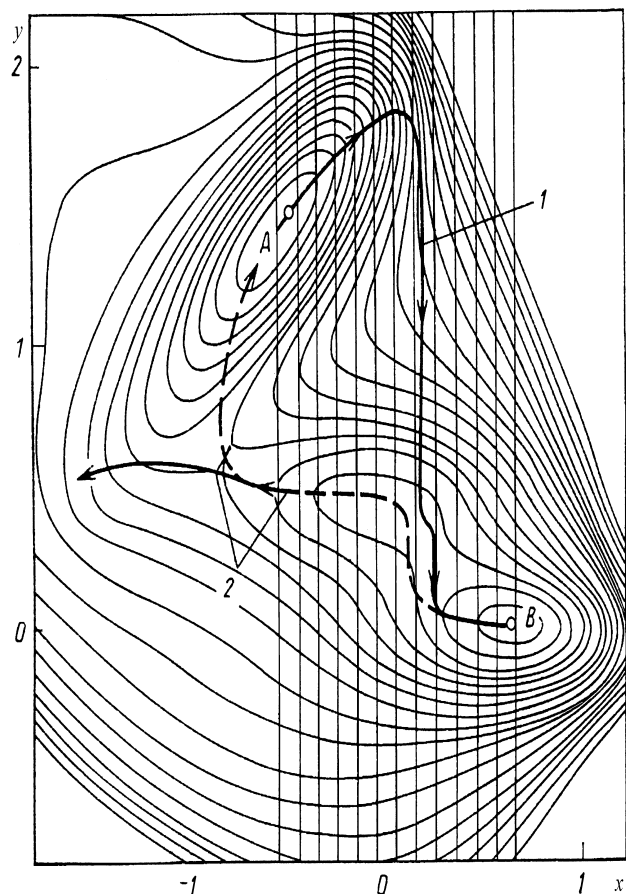


энергию по параметру  $y$ , то получим энергетическую кривую, которая не проходит через переходное состояние. Если аналогичным образом двигаться в обратном направлении из локального минимума В, постепенно уменьшая координату  $x$ , то в минимум А мы не попадем вообще. Путь реакции, изображенный пунктирной линией, является функцией двух переменных  $x$  и  $y$ . Для преодоления этого недостатка развиты *линейный и квадратичный методы синхронного транзита*, где пути прямой и обратной реакции автоматически полагаются эквивалентными [8], а также метод *псевдокоординаты реакции*, где геометрия состояния, соответствующая максимуму однопараметрической координаты, оптимизируется по методу Ньютона-Рафсона.

Переходное состояние может быть локализовано по методу *следования вдоль собственного вектора* матрицы Гессе в направлении с наименьшей (предположительно отрицательной) кривизной, что реализуется, например, в программном комплексе GAMESS [9]. Иногда метод позволяет рассчитать переходное состояние даже, когда в нулевом приближении все собственные числа гессиана положительны.

Локализация переходного состояния может осуществляться градиентным методом, обеспечивающим поиск точки локального максимума

Рис. 8. Возможные пути прямой  $A \rightarrow B$  (сплошная кривая 1) и обратной реакции  $B \rightarrow A$  (штриховая кривая 2) на модельной двухпараметрической ППЭ. Перходное состояние обозначено крестиком



на ППЭ, удовлетворяющей условию (8) (это реализовано, например, в программном комплексе МОРАС). Такой расчет обязательно должен быть дополнен расчетом собственных чисел гессиана в базисе нормальных координат. Найденная точка является седловой, если выполняются условия (8) и (10).

Модельные представления о пути химической реакции позволяют, получив на первом шаге матрицу вторых производных, имеющую более одного отрицательного собственного значения  $\lambda_i$ , качественно анализируя компоненты  $Q_i$  с  $\lambda_i < 0$ , выделить из них координату реакции  $Q_r$ , отвечающую модели реакции. Двигаясь вдоль остальных координат  $Q_i$  в сторону минимума энергии, часто удается сократить число отрицательных собственных чисел гессиана  $\lambda_i < 0$  до одного.

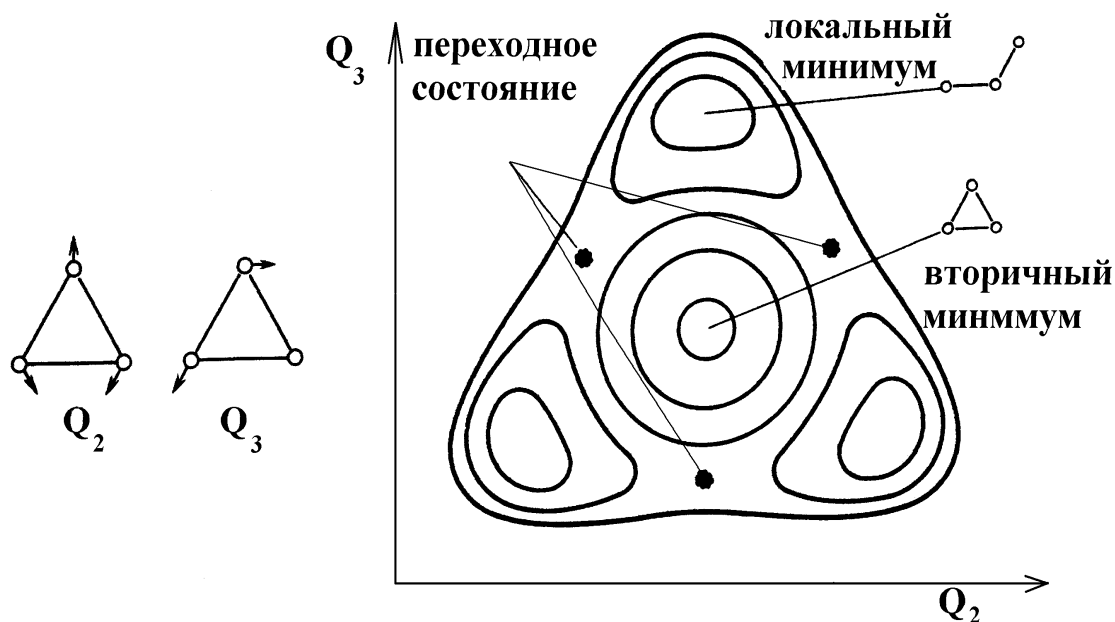
Следует признать, что в настоящее время наиболее систематическим методом поиска нулевого приближения геометрии переходного состояния является

целенаправленное варьирование всех структурных характеристик реагирующей системы. Эта процедура требует длительного времени.

До сих пор экспериментального подтверждения тому, что движению реагирующей системы по ППЭ с минимальными энергетическими затратами соответствует последовательность совокупностей конформаций ядер, не зависящая от координатного представления, получить не удалось. Таким образом, физический смысл пути химической реакции неоднозначен. Состояние реагирующей системы в принципе наблюдаемо только в локальных минимумах и в седловых точках ППЭ, инвариантных относительно ортогонального преобразования координат. Поэтому сейчас в квантовой химии реакций фигурирует *теория переходного состояния*, рассматривающая только эти стационарные точки ППЭ.

**Полуколичественная оценка геометрии переходного состояния химической реакции** в случае высокой симметрии реагирующей системы может быть осуществлена с использованием доказательства единственности координаты реакции. В качестве примера рассмотрим сечение ППЭ реакции изомеризации молекулы озона (рис. 9). Концентрические изолинии в вершинах треугольного энергетического контура определяют положение локальных минимумов ППЭ, соответствующих трем эквивалентным равновесным состояниям молекулы  $O_3$ . Естественно предположить, что переходное состояние должно иметь вид равностороннего треугольника с атомами кислорода в вершинах. Рассмотрим любой из локальных минимумов в качестве реагента. Достигнув точки ППЭ, отвечающей структуре равностороннего треугольника, мы обнаружим, что с равной вероятностью можем оказаться в любом из двух оставшихся локальных минимумов ППЭ, т.е. существует два вырожденных по энергии пути реакции. Но этого быть не может. Значит, наше предположение о структуре переходного состояния неверно. Кривизна ППЭ вдоль обеих вырожденных нормальных координат треугольника положительна. Следовательно, такой структуре отвечает вторичный минимум ППЭ, а не переходное состояние. Единственный путь реакции изомеризации молекулы  $O_3$  проходит через три асимметричных переходных состояния (жирные точки на рис. 9).

Рис. 9. Двумерное плоское сечение ППЭ реакции изомеризации молекулы озона в нормальных колебательных координатах  $Q_2$  и  $Q_3$  (стрелки указывают направления смещения атомов)



Если форма ППЭ близка к параболической, существенную помощь для определения геометрии переходного состояния может оказать *постулат Хэммонда*, связывающий геометрию переходного состояния с тепловым эффектом реакции. По Хэммонду экзотермическим реакциям соответствует реагентоподобное переходное состояние, эндотермическим – продуктоподобное, теплонейтральным – лежащее примерно по середине между реагентами и продуктами. Могут оказаться полезными и модельные представления, имеющие в качестве квантово-химической основы:

- орбитальные представления (правило Вудворда-Хоффмана);
- теорию возмущений (метод индексов реакционной способности, включающий расчет координаты реакции и граничных молекулярных орбиталей Фукуи). Эти методы будут рассмотрены ниже.

## **Квантово-химическое описание реакций в жидкой и твердой фазе**

Известно, что скорости реакций могут существенно меняться при переходе из газовой фазы в жидкую или твердую. Например, такие опасные загрязнители окружающей среды как фреоны в газовой фазе не окисляются вовсе, тогда как в водной среде они окисляются ОН-радикалами с константой скорости  $10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Изучение этой реакции методами химической кинетики и термодинамики представляется затруднительным ввиду отсутствия учета влияния растворителя (жидкого или твердого) на растворенную систему. Квантовая химия позволяет учесть это влияние в явном виде. Для этого в оператор энергии (гамильтониан) системы вводят потенциал взаимодействия с растворителем. Тогда решение уравнения Шредингера приводит к ППЭ другой формы, что, в свою очередь, ведет к изменению скорости реакции. Аналогичные представления могут быть развиты и в отношении задач адсорбции на поверхности твердого тела.

Влияние среды может быть учтено [2] непосредственным включением молекул растворителя или твердой матрицы в реагирующую систему (модель супермолекулы) или включено в гамильтониан системы как возмущение внешним полем (континуальные модели). В первом случае уравнение Шредингера решается для так называемой супермолекулы, состоящей из реагирующей системы и определенного числа молекул растворителя. Последние составляют сольватные оболочки, число которых достаточно для достижения сходимости результата. В твердом теле учитывают некоторое количество частиц, достаточное для адекватного воспроизведения энергии уровня Ферми. При этом изложенная выше теория химических реакций в газовой фазе без существенных изменений может быть перенесена на реакции в жидкой и твердой фазе. Супермолекулярный подход с теоретической точки зрения является наиболее строгим, но с практической – малодоступным, так как он требует больших затрат машинного времени.