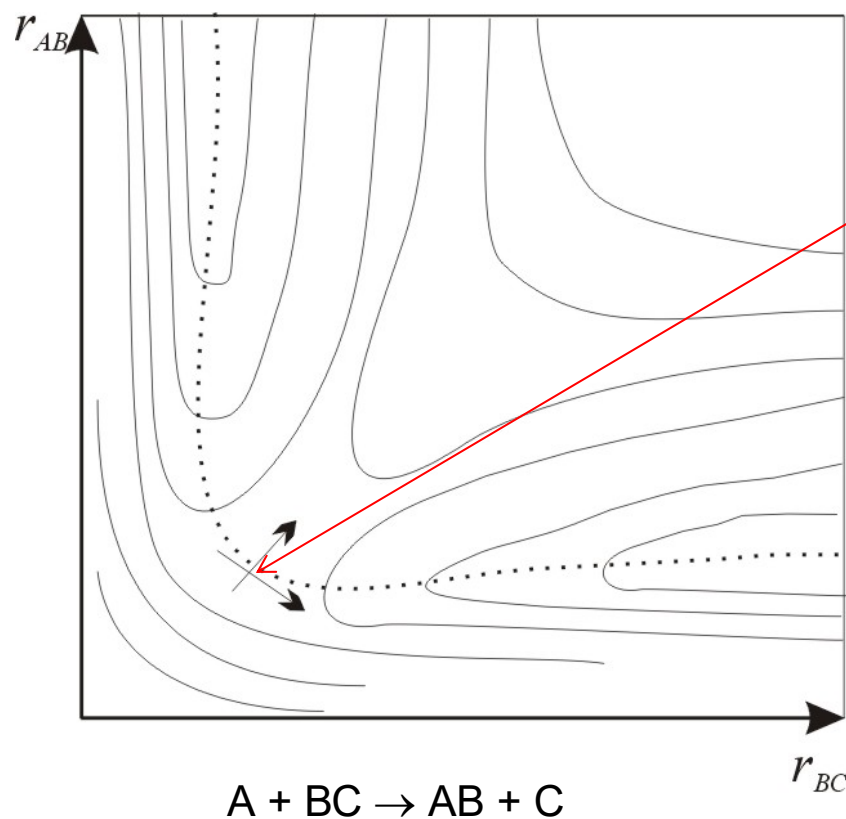


Квантовохимични методи

ЛЕКЦИЯ 19

Количествено описание на енергетичните повърхнини и структура на преходното състояние. Паралелно и перпендикулярно трептене. Критични точки.

Преходното състояние е точка върху ППЕ, която е максимум в една и минимум във всички останали посоки.



преходното състояние (седлова точка, седловина)

Структура на преходното състояние:
A----B----C

Нормални трептения на преходното състояние:



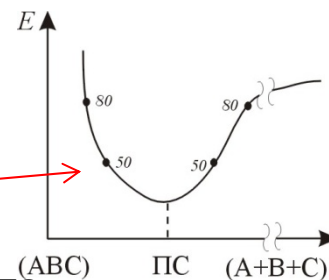
описва процеса – по реакционната координата

Паралелно трептене ($Q_{||}$) - има отрицателна силова константа

Квантовохимични методи

Симетричното трептене:

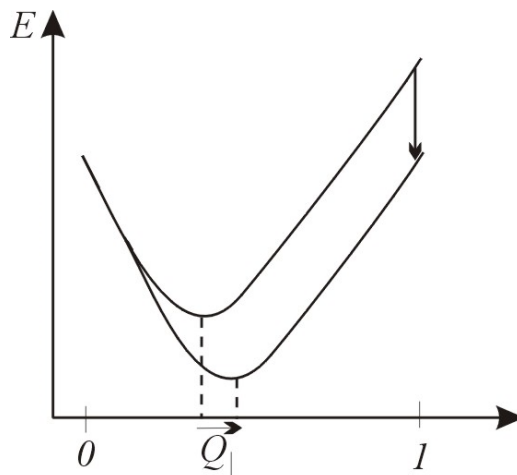
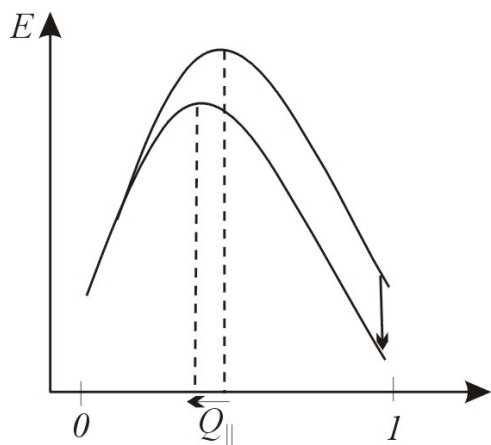
- пълното разкъсване на връзките и образуване на самостоятелни атоми А, В и С
- съответства на хода на кривата
- нарича се *перпендикулярно* (Q_{\perp}) - движение на системата перпендикулярно на реакционния път.
- преходно състояние от N атома има само едно паралелно трептене и $3N-7$ (за нелинейни молекули) или $3N-6$ (за линейни молекули) перпендикулярни трептения



седлова точка от първи род

- всички перпендикулярни трептения имат положителни силови константи

При пертурбация на преходното състояние (например промяна или вмъкване на заместител) то се измества на нова позиция върху енергетичната повърхност.



Преходното състояние се премества в противоположни посоки по перпендикулярното и паралелното трептене.

Квантовохимични методи

за паралелното трептене:

за перпендикулярното трептене:

Реакционен профил непертурбиралата система :

$$V_o = -\frac{1}{2}k\left(Q_{\parallel} - \frac{1}{2}\right)^2$$

$$k < 0$$

$$V_o = \frac{1}{2}k\left(Q_{\perp} - \frac{1}{2}\right)^2$$

$$k > 0$$

При пертурбация:

$$V' = m\left(Q_{\parallel} - \frac{1}{2}\right) + b$$

$$V' = m\left(Q_{\perp} - \frac{1}{2}\right) + b$$

Преместване на преходното състояние на:

$$Q_{\parallel}^{\#} = \frac{1}{2} + \frac{m}{k}$$

$$Q_{\perp}^{\#} = \frac{1}{2} - \frac{m}{k}$$

Ако заместителят стабилизира продукта ($m < 0$)

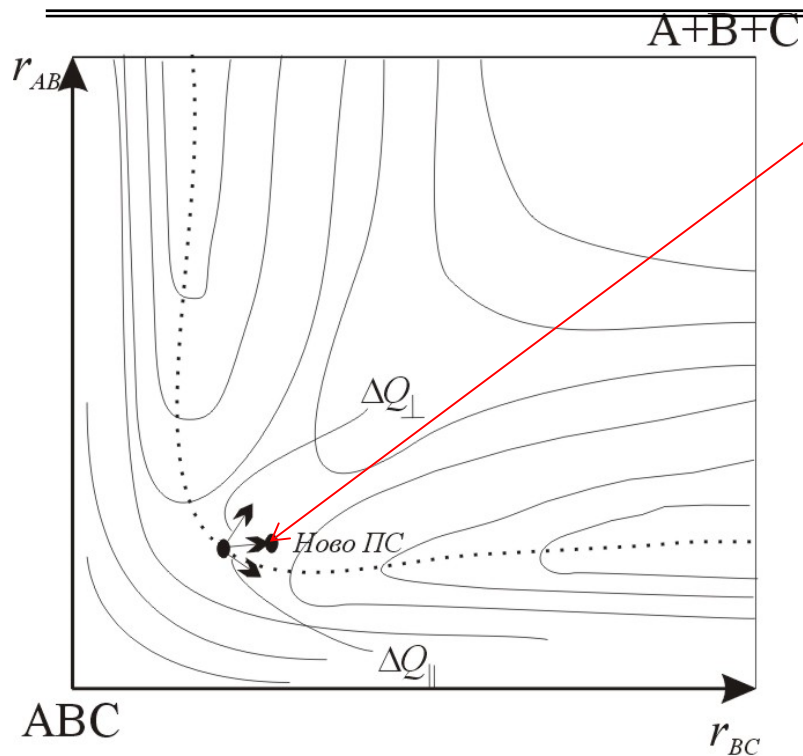
↓
преходното състояние се измества, по реакционната координата, към изходните вещества ($Q_{\parallel}^{\#} < 0,5$)

По перпендикулярното трептене преходното състояние се измества към стабилизиращите се от пертурбацията вещества – изходни или продукти.

Хипотеза на Лефлер-Хамонд :

следствие на пертурбация ПС се измества към изходните вещества, по паралелното трептене, ако се стабилизируют продуктите или към продуктите, ако се стабилизируют изходните вещества.

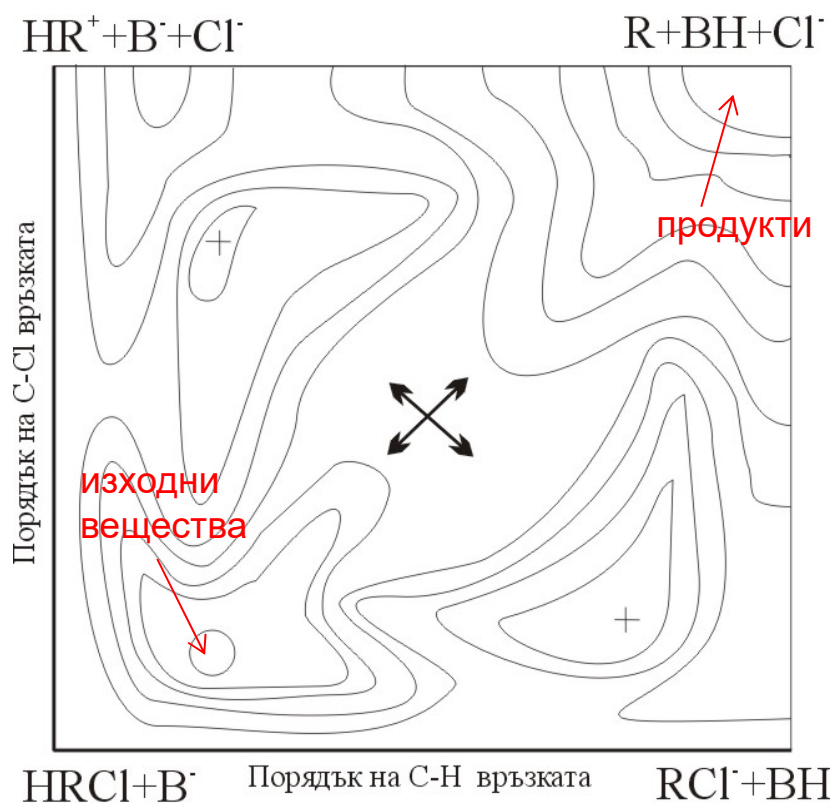
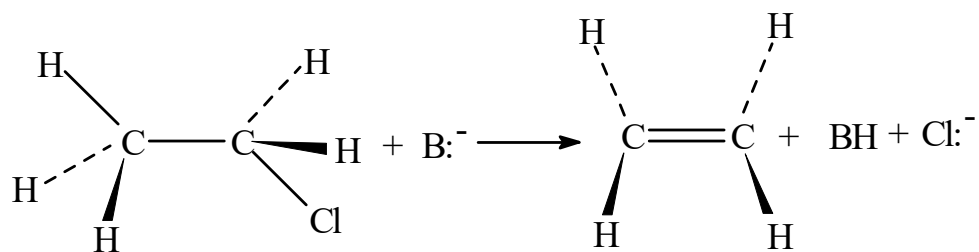
Квантовохимични методи



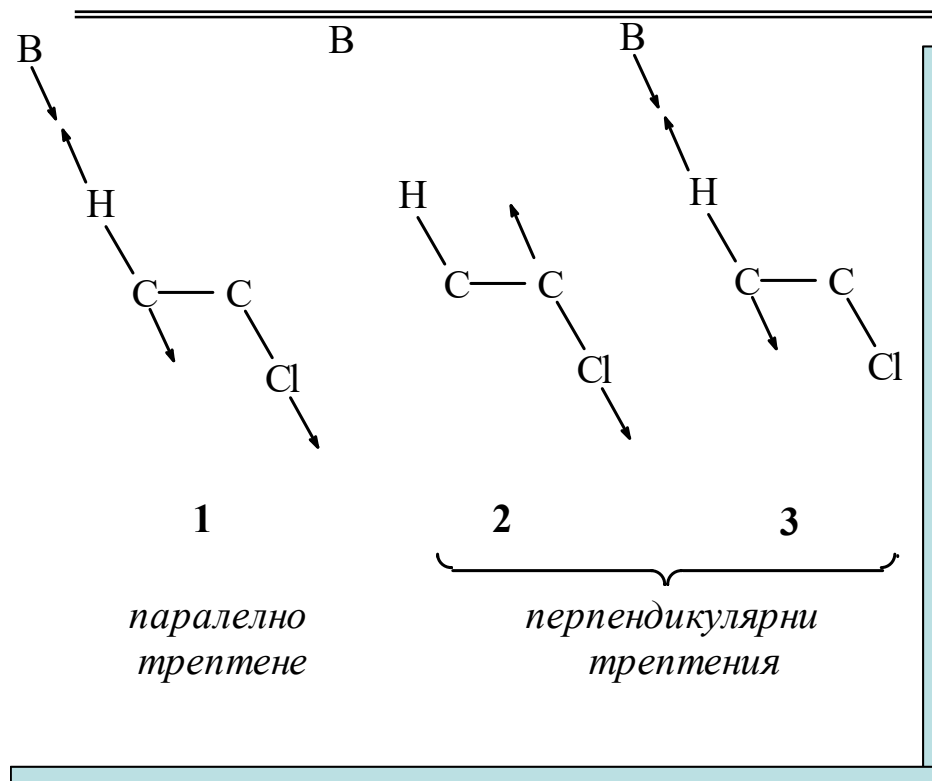
Новото място на ПС върху енергетичната карта след пертурбацията:

векторна сума на предвижванията ΔQ_{\parallel} и ΔQ_{\perp}

Пример: реакция на елиминирание



Квантовохимични методи



Критични точки

Критични точки: минимумите (изходните вещества, продуктите и интермедиатите), седловите точки (преходните състояния).

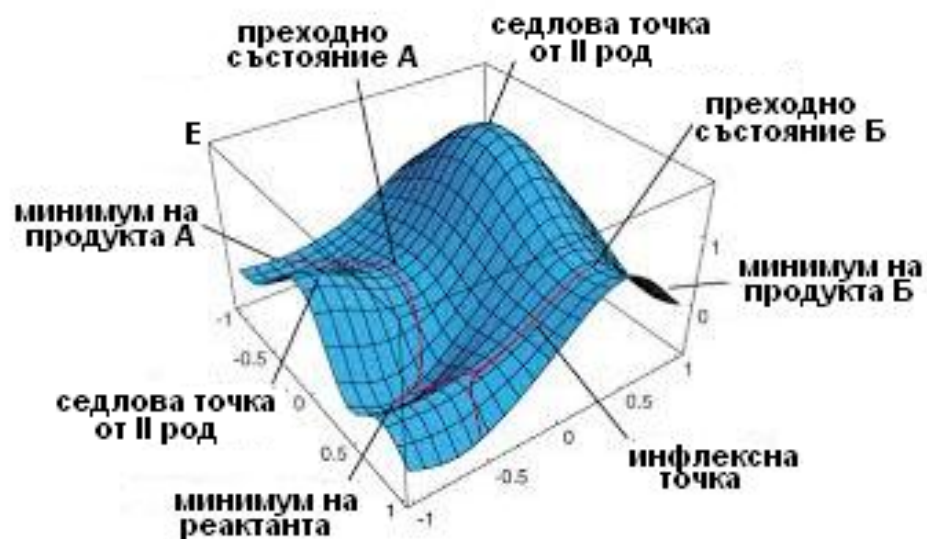
В критичните точки се анулират първите производни на енергията по координатите (q) на всеки атом:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q_1}, \frac{\partial E}{\partial q_2}, \frac{\partial E}{\partial q_3}, \dots, \frac{\partial E}{\partial q_{3N-6}} \right) = (0, 0, 0, \dots, 0)$$

N - брой на атомите в системата



Квантовохимични методи



минимум: на собствените стойности на хесиана съответстват **положителни** силови константи на нормалните трептения

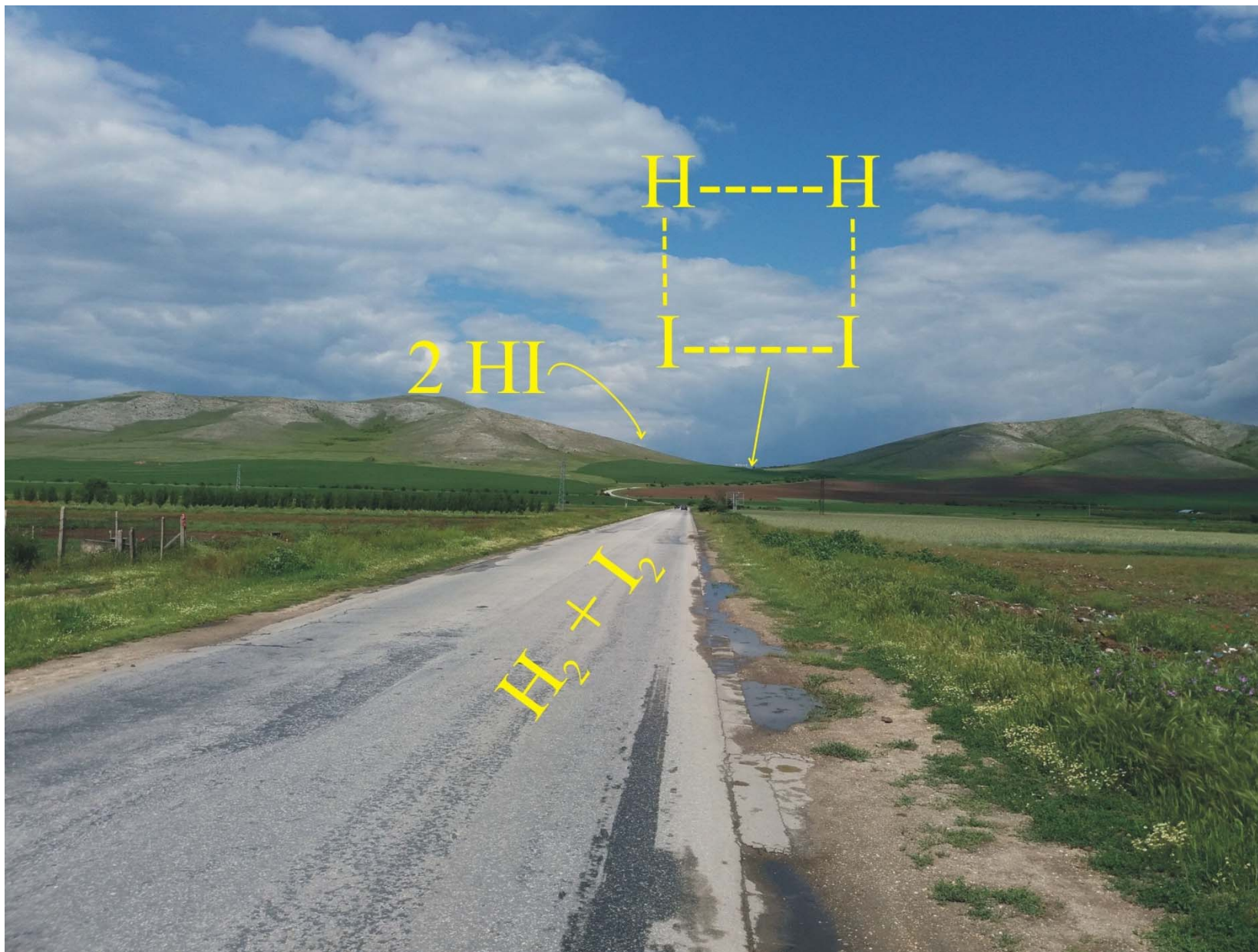
Седлова точка от първи род: на собствените стойности на хесиана съответстват **една отрицателна** силова константи на нормалните трептения (**имагинерна честота**)

Максимум върх ППЕ: на собствените стойности на хесиана съответстват **отрицателни** силови константи

$$H = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_{3N-6}} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6}^2} \end{vmatrix}$$

Хесиан – за критичните точки

Квантовохимични методи



Квантовохимични методи

Изчисляване на вибрационните спектри на молекулите

- ⇒ Вибрационните движения (трептения) около равновесната структура се разглеждат като малки осцилации върху ППЕ.
- ⇒ Осцилациите на един осцилатор продължават дори и при абсолютната нула.
- ⇒ Энергията, свързана с трептенето около равновесното положение на молекулата при 0 K се нарича **нулева вибрационна енергия** (ZPE – zero point energy).
- ⇒ ZPE има известен принос в определянето на топлинните ефекти (обикновено с $0 - \pm 5\text{ kcal.mol}^{-1}$)
- ⇒ ZPE играе роля при определяне на активационните енергии на правата и обратната реакция.

$$f_i = \frac{\partial E}{\partial R_i} \qquad f_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j}$$

Първи и втори производни на енергията по координатите на ядрата

отклонението на координатите R_i от тяхното равновесно положение

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = - \sum_j f_{ij} r_j \qquad (i = 1, 2, \dots, 3N - 6)$$

Уравнения на движението

$$f'_{ij} \text{ - силова константа: } f'_{ij} = f_{ij} m_i^{-1/2} m_j^{-1/2}$$

Квантовохимични методи

отклонението: $r_i = a_i \cdot e^{2\pi\nu it}$

$$\sum_j f'_{ij} a_j = 4\pi^2 \nu^2 a_i$$

Собствените стойности на матрицата от силови константи f'_{ij} са равни на:

$$4\pi^2 \nu^2 \quad (\nu - \text{честота на хармоничното трептене})$$

GAUSSIAN

Harmonic frequencies (cm ⁻¹), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A ⁴ /AMU), ← Раман активност reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A) and normal coordinates:										
← Честоти и интензитети в ИЧ спектъра										
↑ Редуцирани маси, силови константи и нормални координати										
Симетрия на трептенята										
		A1				A1			B2	
Frequencies	--	1662.9823	←		3735.8015			3860.0594	←	
Red. masses	--	1.0834	←	Вълнови	1.0445	←	Ред. маси	1.0828		
Frc consts	--	1.7653	←	Сил.конст.	8.5887			9.5060		
IR Inten	--	97.2746			6.0383	←	ИЧ	52.8422		
Raman Activ	--	0.0000	←	Раман акт.	0.0000		интензитети	0.0000		
.....										
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	0.00	0.42	0.56	0.00	0.59	-0.39	0.00	-0.56	0.43
2	8	0.00	0.00	-0.07	0.00	0.00	0.05	0.00	0.07	0.00
3	1	0.00	-0.42	0.56	0.00	-0.59	-0.39	0.00	-0.56	-0.43
↑										
Отмествания на атомите по X, Y и Z при нормалното трептене										

Квантовохимични методи

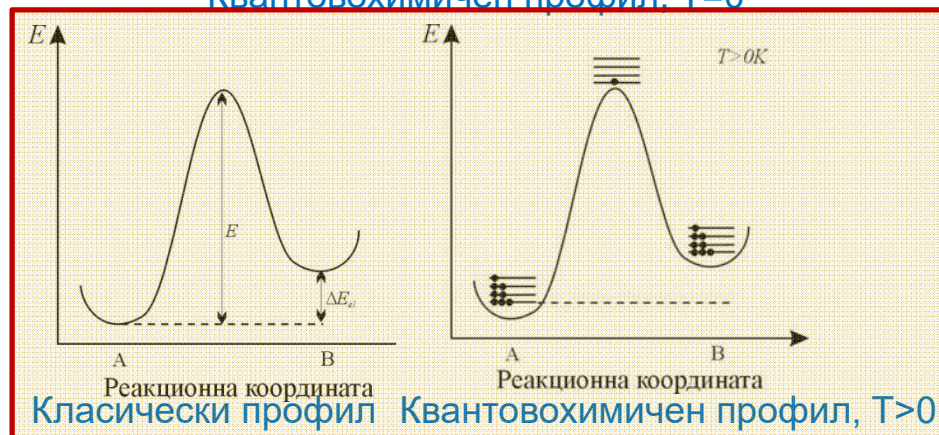
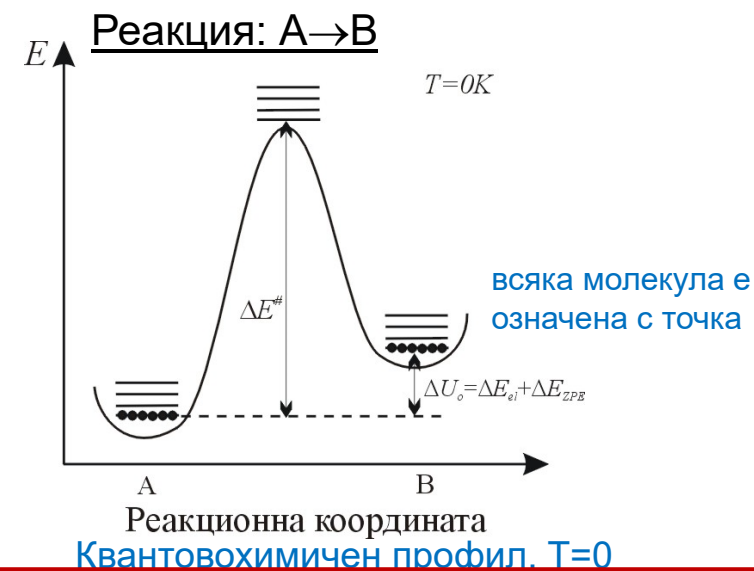
Изчисляване на термодинамични функции на молекулите



Корелация между величини, изчислявани с конкретен квантовохимичен метод и термодинамични величини.

Вътрешна енергия: за система от N молекули при 0 K е сума от електронната енергия и нулевата вибрационна енергия,

$$U_0 = N(E_{el} + E_{ZPE})$$



Квантовохимични методи

GAUSSIAN

```

Zero-point correction=          0.214936 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=   0.226412
Thermal correction to Enthalpy= 0.227356
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.178320

Sum of electronic and zero-point Energies= -683.157403  $U_o = E_{el} + E_{ZPE}$ 
Sum of electronic and thermal Energies= -683.145927  $E = U_o + E_v + E_r + E_t$ 
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -683.144983  $H = E + RT$ 
Sum of electronic and thermal Free Energies= -683.194019  $G = H - TS$ 
    
```

Корекция на нулевата енергия и термални енергетични корекции

	E (Thermal) KCAL/MOL	CV CAL/MOL-KELVIN	S CAL/MOL-KELVIN
TOTAL	142.076	43.964	103.205
ELECTRONIC	0.000	0.000	0.000
TRANSLATIONAL	0.889	2.981	41.471
ROTATIONAL	0.889	2.981	30.663
VIBRATIONAL	140.298	38.003	31.070

↑
Моларен топлинен капацитет при $V=const$ и компонентите му по състояния

↑
Ентропия и компонентите J по състояния

	Q	LOG10(Q)	LN(Q)
TOTAL BOT	0.952812D-82	-82.020993	-188.860316
TOTAL V=0	0.694881D+17	16.841910	38.779932
VIB (BOT)	0.894451D-96	-96.048443	-221.159714
.....			
ELECTRONIC	0.100000D+01	0.000000	0.000000
TRANSLATIONAL	0.949727D+08	7.977599	18.369100
ROTATIONAL	0.112164D+07	6.049852	13.930299

↑
Статистическа сума Q и компонентите J по състояния

↑
Десетичен логаритъм на статистическата сума Q

↑
Натурален логаритъм на статистическата сума Q

Квантовохимични методи

Изчисляване на активационните параметри на една реакция и скоростната ѝ константа

$$\Delta H^\ddagger = \Delta E + \sum_j^{3N-7} \frac{1}{2} h\nu_j - \sum_i^{3N-6} \frac{1}{2} h\nu_i$$

честотите на нормалните трептения на изх. в-ва

честотите на нормалните трептения на преходното състояние (без имагинерното трептене)



Квантовохімічні методи

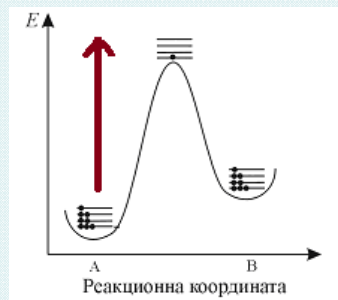
ПРАВА РЕАКЦІЯ

активаційні термодинамічні величини:

$$\Delta G^\# = G_{\text{ПС}} - G_r$$

$$\Delta H^\# = H_{\text{ПС}} - H_r$$

$$\Delta S^\# = \frac{\Delta H^\# - \Delta G^\#}{T}$$



$$K_p^\# = e^{-\frac{\Delta G^\#}{RT}}$$

кінетичні параметри:

$$E_{\text{права}} = E_{\text{ПС}} - E_r$$

$$E_{\text{права}}^0 = E_{\text{ПС}}^0 - E_r^0$$

$$k_{\text{права}} = \chi \frac{k_B T}{h} K_{\text{р,права}}^\#$$

Квантовохимични методи

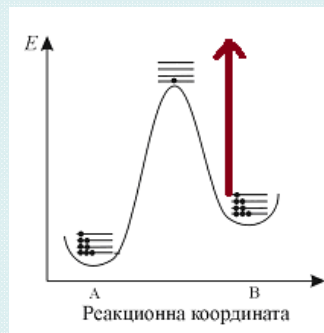
активационни термодинамични величини:

ОБРАТНА РЕАКЦИЯ

$$\Delta G^\# = G_{ПС} - G_p$$

$$\Delta H^\# = H_{ПС} - H_p$$

$$\Delta S^\# = \frac{\Delta H^\# - \Delta G^\#}{T}$$



$$K_p^\# = e^{-\frac{\Delta G^\#}{RT}}$$

кинетични параметри:

$$E_{\text{обратна}} = E_{ПС} - E_p$$

$$E_{\text{обратна}}^\circ = E_{ПС}^\circ - E_p^\circ$$

$$k_{\text{обратна}} = \chi \frac{k_B T}{h} K_{p,\text{обратна}}^\#$$