

КазНУ им аль-Фараби  
Кафедра общей и неорганической химии

# Квантово-химический расчет основных кинетических параметров химической реакции

12 лекция

PhD Кеңес Қ.М.



# Теория функционала плотности

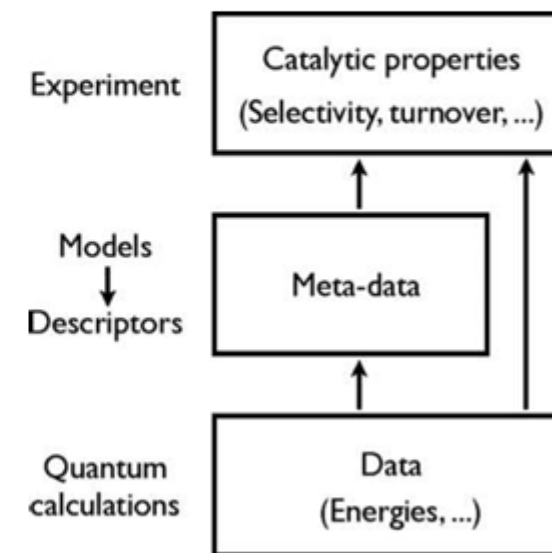
**Теория функционала электронной плотности** [Density Functional Theory (DFT)] ныне является основным методом расчета электронной зонной структуры и равновесной геометрии кристаллической решетки твердых тел (металлов, полупроводников и диэлектриков). В своей динамической модификации [Time-Dependent DFT (TDDFT)], DFT позволяет решать задачи возбуждения квантово-механических систем при внешних воздействиях, например, задачи оптической и электронной спектроскопии.

## Теория функционала плотности



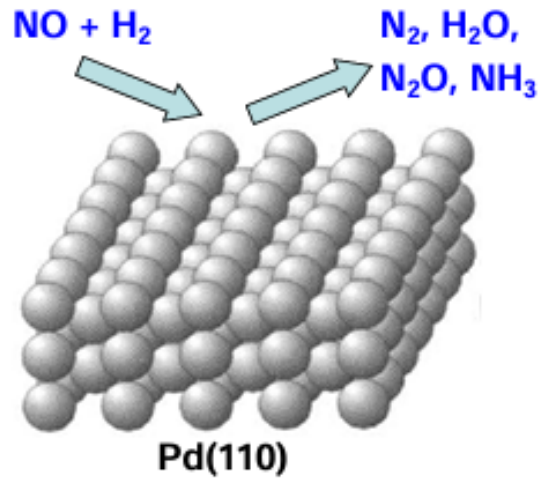
Описание реагентов и интермедиатов в структуре активного центра катализатора при протекании каталитических реакций:

- геометрия
- электронные свойства
- энергия связывания
- активационные барьеры и т.д.

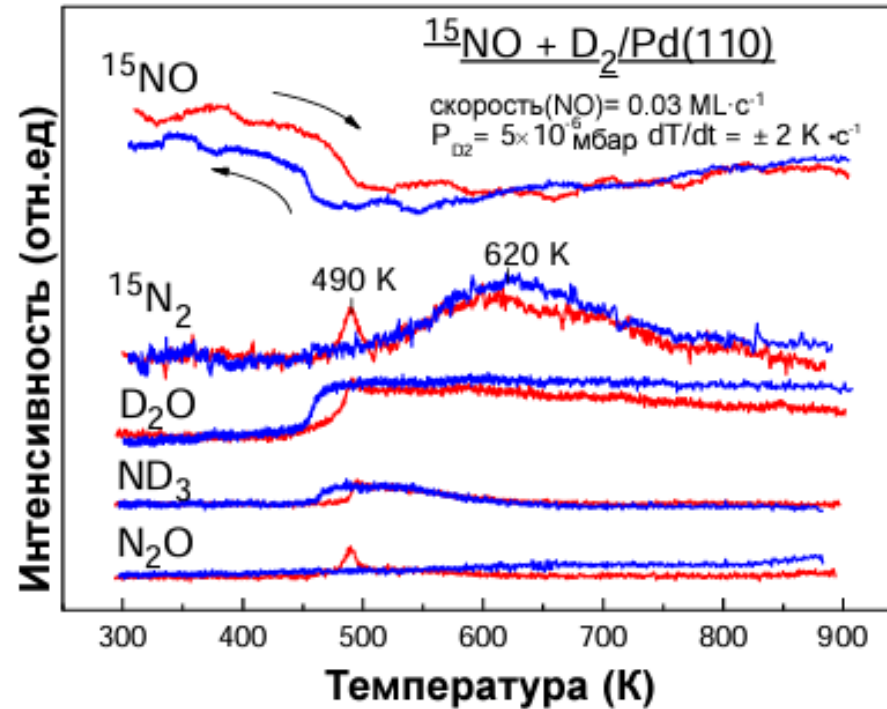


*Jens K. Nørskov et al. PNAS 2011;108:937-943*

# Исследование механизма реакции $\text{NO} + \text{H}_2$ на монокристалле $\text{Pd}(110)$



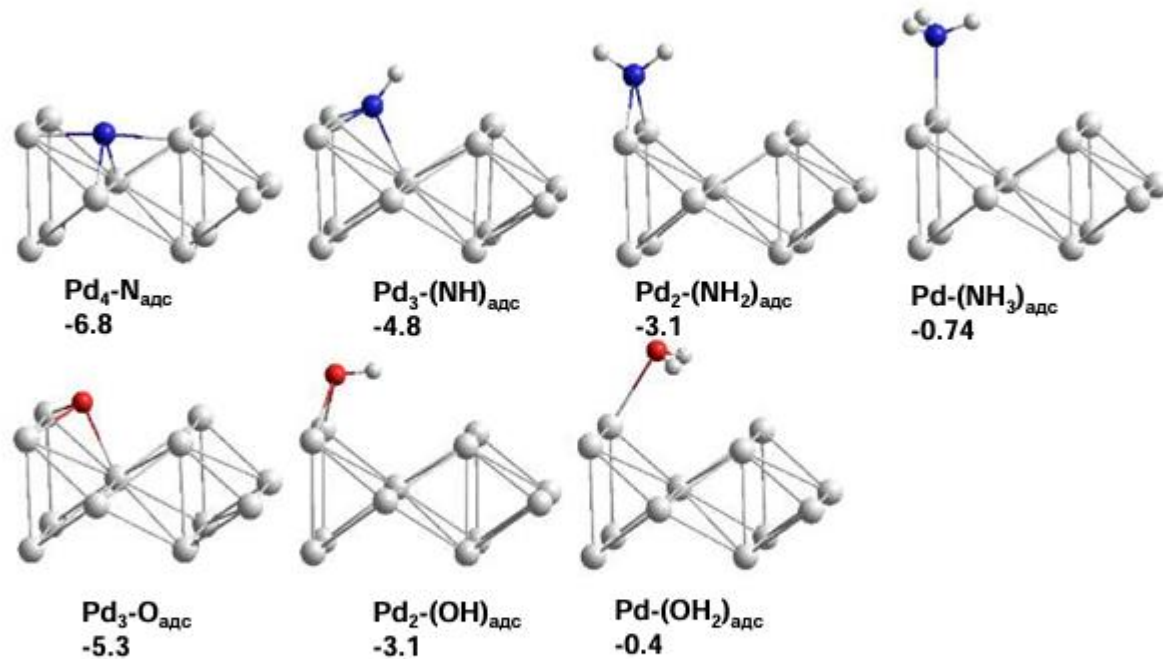
1.  $\text{NO} + * \leftrightarrow \text{NO}_{\text{адс}}$
2.  $\text{H}_2 + 2* \leftrightarrow 2 \text{H}_{\text{адс}}$
3.  $\text{NO}_{\text{адс}} + * \rightarrow \text{N}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}}$
4.  $\text{O}_{\text{адс}} + 2 \text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 3*$
5.  $\text{OH}_{\text{адс}} + \text{OH}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}}$
6.  $\text{N}_{\text{адс}} + 3 \text{H}_{\text{адс}} \leftrightarrow [\text{NH}_{\text{адс}}]_x \rightarrow \text{NH}_3 + 4*$
7.  $\text{N}_{\text{адс}} + \text{N}_{\text{адс}} \rightarrow \text{N}_2 + 2*$
8.  $\text{NO}_{\text{адс}} + \text{N}_{\text{адс}} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2*$



**Цель:** квантово-химическое изучение методами теории функционала плотности детального механизма реакции  $\text{NO} + \text{H}_2$  на грани  $\text{Pd}(110)$

# Исследование механизма реакции $\text{NO} + \text{H}_2$ на монокристалле $\text{Pd}(110)$

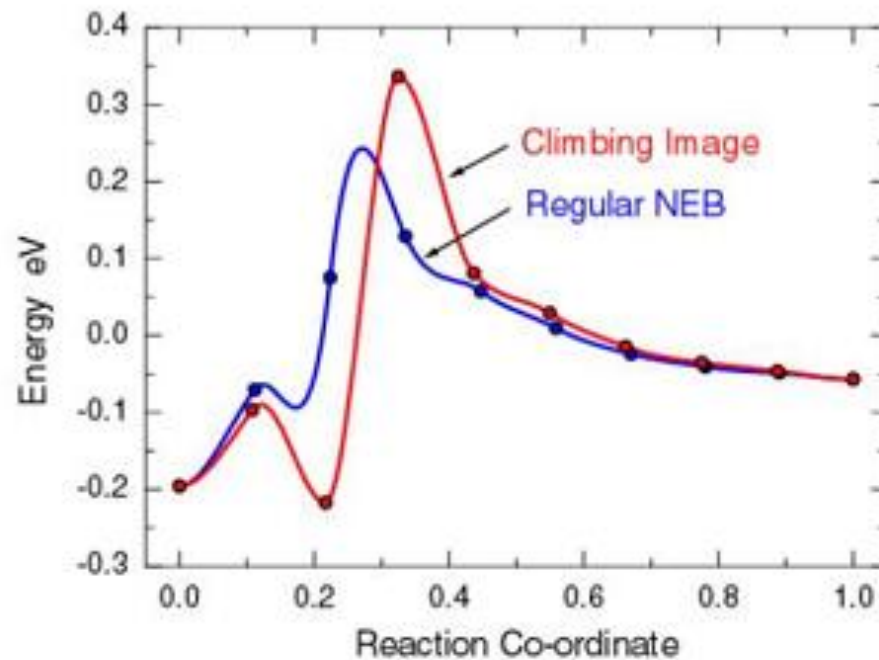
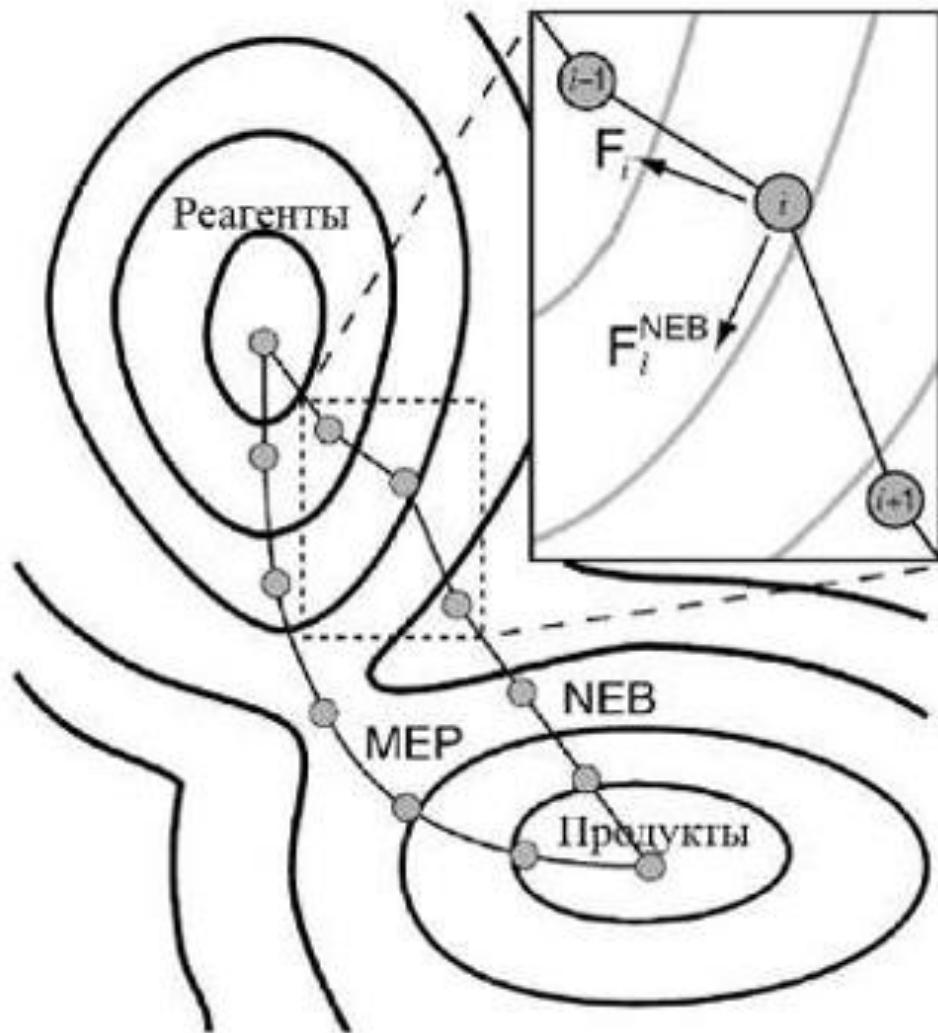
Рассчитаны геометрия и энергия связи адсорбированных на грани  $\text{Pd}(110)$  атомов  $\text{H}_{\text{адс}}$ ,  $\text{O}_{\text{адс}}$ ,  $\text{N}_{\text{адс}}$ ;  $\text{OH}_{\text{адс}}$ ,  $\text{NH}_{\text{адс}}$ ,  $\text{NH}_{2\text{адс}}$ -групп; молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$ ,  $\text{NH}_{3\text{адс}}$ ,  $\text{N}_{2\text{адс}}$  и  $\text{N}_2\text{O}_{\text{адс}}$  (степень покрытия  $\theta = 0.25 \text{ ML}$ ). Найдены наиболее энергетически выгодные формы адсорбции.



Изменение типа координации атомов  $\text{N}_{\text{адс}}$  и  $\text{O}_{\text{адс}}$  в структуре активного центра в ходе образования молекул  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , энергия связи адсорбированных частиц (эВ).

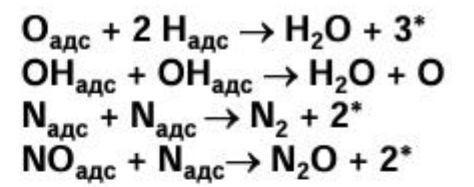
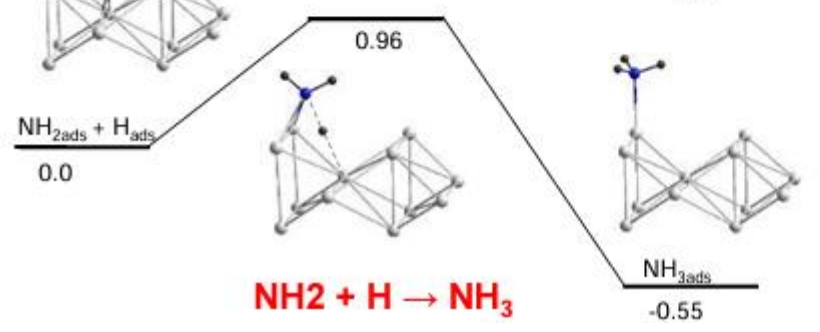
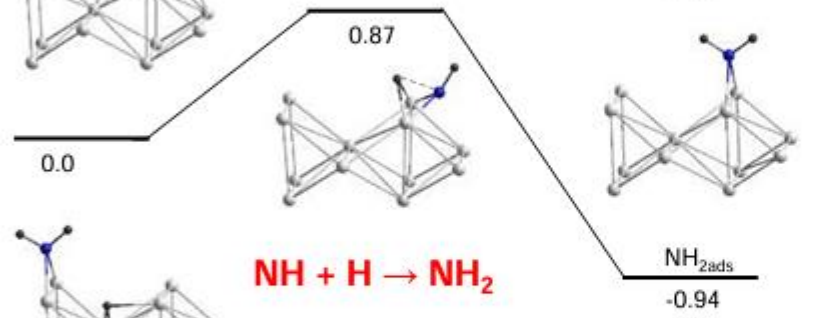
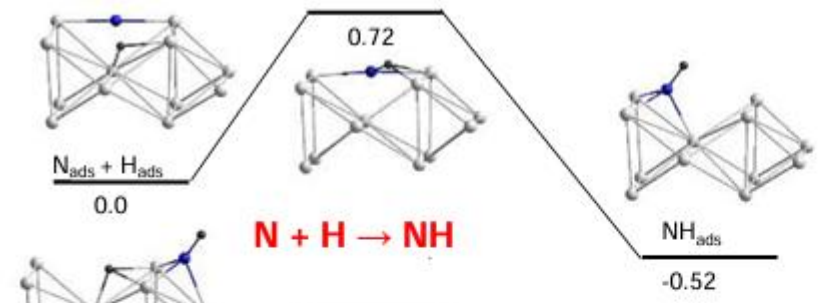
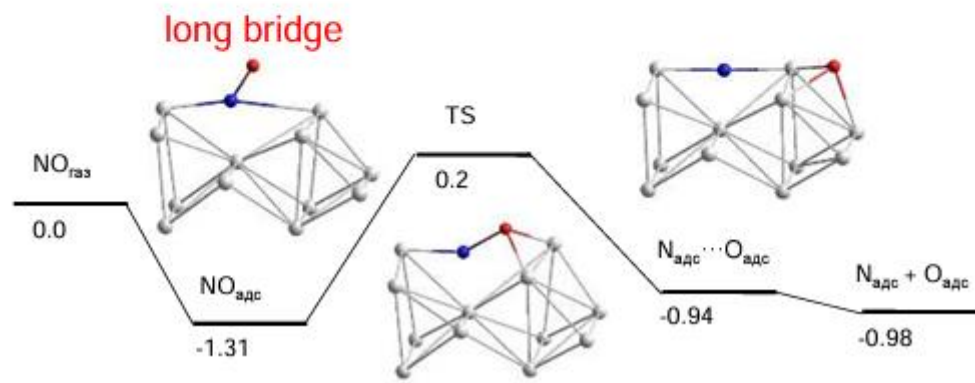
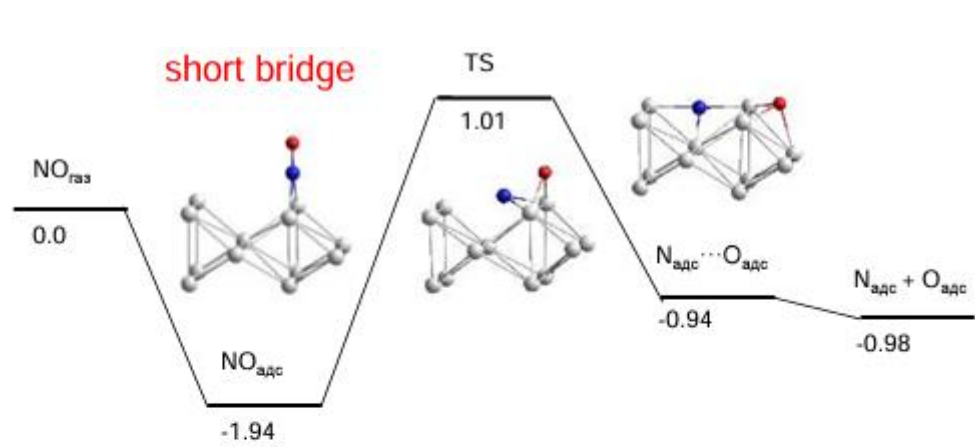
Псевдопотенциалы: *Pd.pbe-nd-rrkjus.UPF*, *O.pbe-rrkjus.UPF*

# Метод: CI-NEB (Climbing Image Nudged Elastic Band )



Позволяет определять путь реакции, активационные барьеры и структуру переходного состояния.

# Диаграмма потенциальной энергии

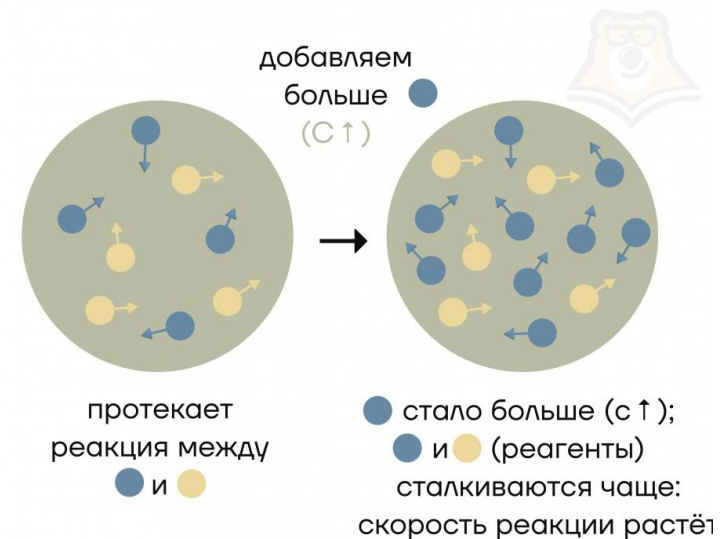
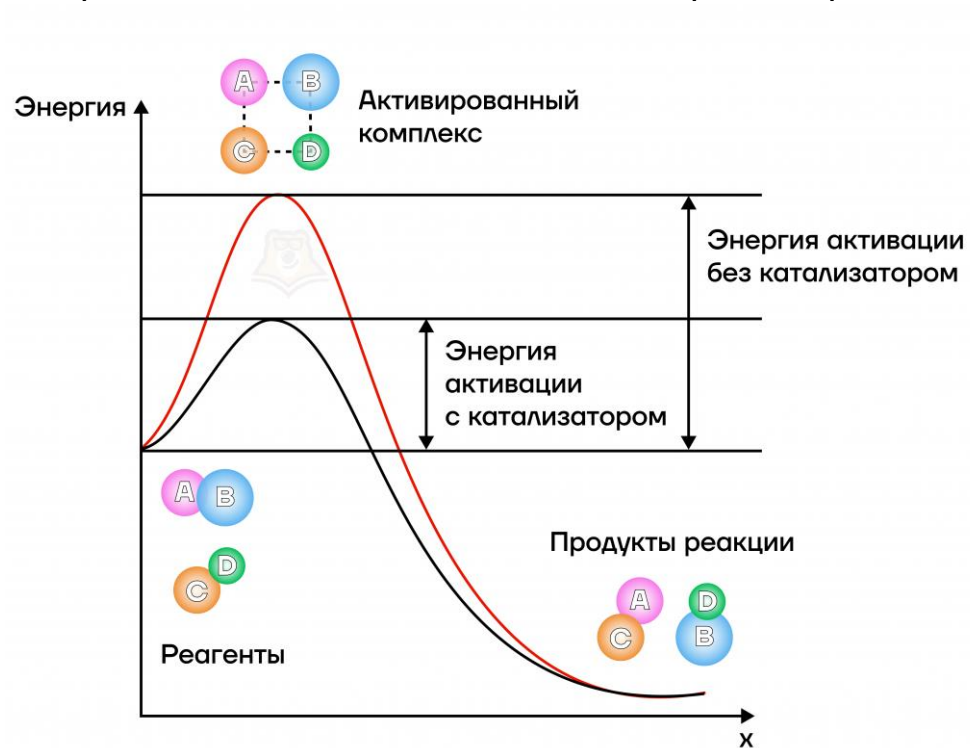


рассчитаны по аналогии

# Энергия активации

**Определение энергии активации:** Энергия, необходимая для преодоления барьера реакции. Высокая энергия активации означает низкую скорость реакции.

**Роль в кинетике реакции:** Энергия активации влияет на скорость реакции: чем ниже энергия активации, тем быстрее протекает реакция.



Пусть протекает реакция между данными веществами. Добавим в реакционный сосуд ещё вещества (●). Так как частиц теперь больше, число их столкновений друг с другом увеличивается → между ними чаще протекает реакция → скорость реакции растёт. При понижении концентрации реагентов происходит всё с точностью до наоборот.

# Основные этапы расчета

---

Основные этапы квантово-химического расчёта кинетических параметров:

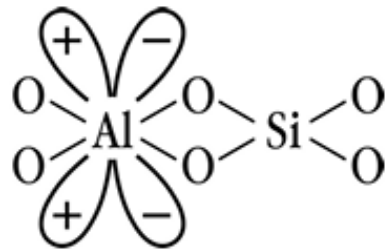
- 1. Определение геометрии реагентов и продуктов:** Используются методы квантовой химии для оптимизации структуры молекул, что позволяет определить их наиболее стабильные конфигурации.
- 2. Поиск переходного состояния:** Переходное состояние представляет собой энергетический барьер между реагентами и продуктами. Методы, такие как теория переходного состояния (TST), применяются для его идентификации.
- 3. Расчёт энергии активации:** Энергия активации определяется как разница между энергией переходного состояния и энергией исходных реагентов.
- 4. Определение предэкспоненциального фактора:** Этот фактор зависит от частот колебаний молекул и симметрии системы. Квантово-химические методы позволяют рассчитать эти параметры с высокой точностью.



# Механизм химической реакции

---

В качестве катализаторов димеризации олефинов могут быть использованы алюмосиликаты, алюминийалкилы, комплексы на основе хлорида титана и ряд других соединений. Рассмотрим наиболее простой процесс, протекающий с участием алюмосиликатов общего химического состава  $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Активными центрами алюмосиликатов являются ансамбли тетраэдров  $\{\text{AlO}_4 \cdot \text{SiO}_4\}$ :



Ион  $\text{Al}^{3+}$  в составе тетраэдра содержит свободные  $d$ -атомные орбитали, обладающие сильно выраженными электронно-акцепторными свойствами. Фазовые знаки зарядов и, соответственно, ха-

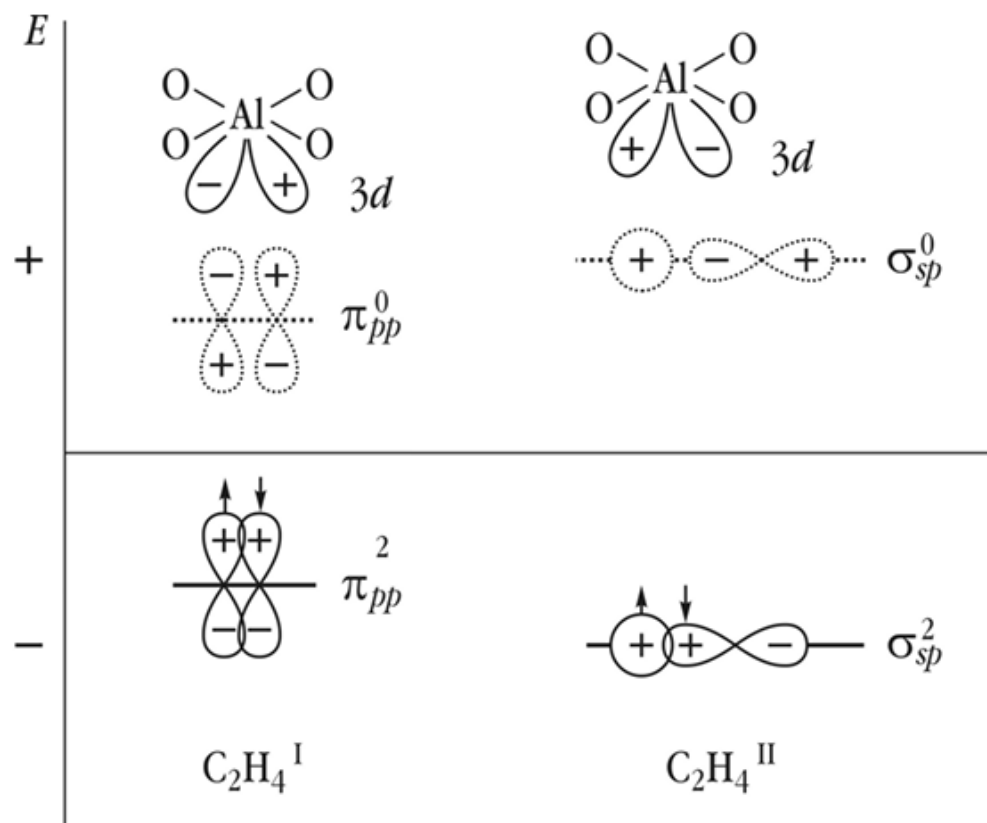


Рис. 16. Каталитическая димеризация этилена: *I стадия*

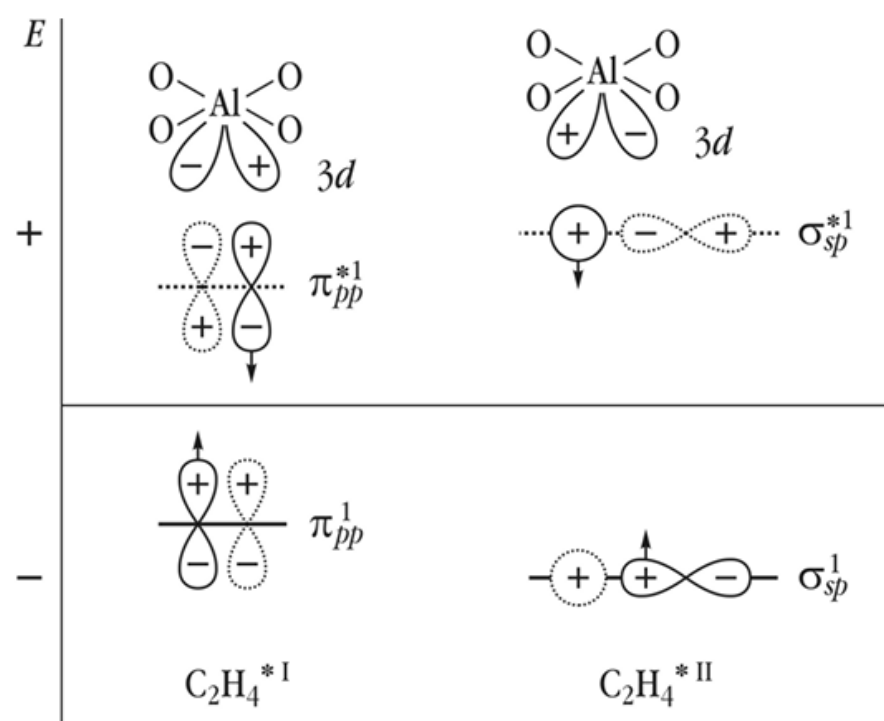


Рис. 17. Каталитическая димеризация этилена: *II стадия*

Под влиянием поля тетраэдров  $\{AlO_4\}$  молекулы этилена переходят в возбужденное состояние

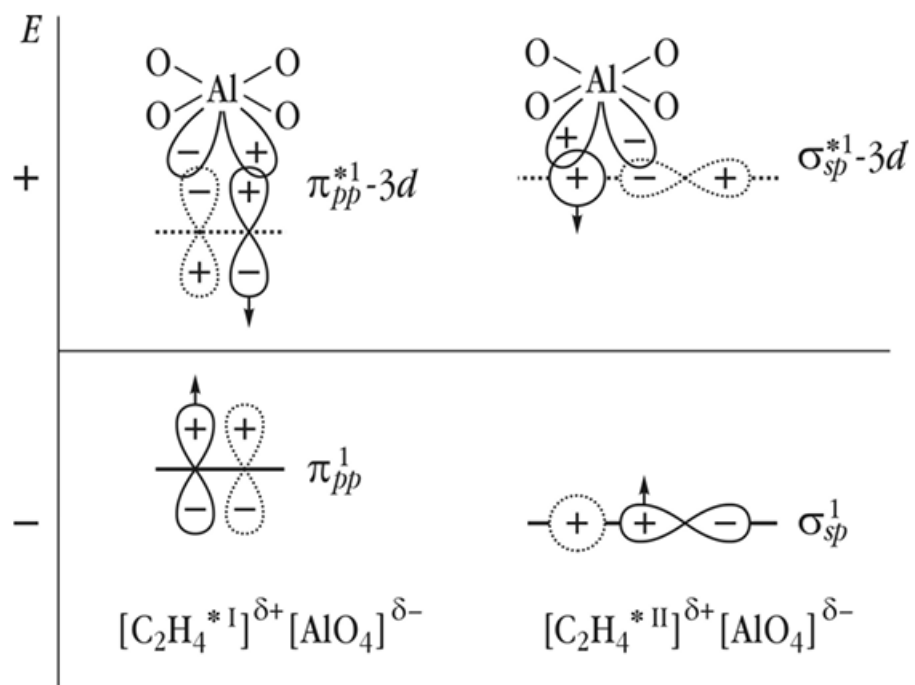


Рис. 18. Каталитическая димеризация этилена: *III стадия*

Образуются промежуточные комплексы  $[C_2H_4]^{delta+}[AlO_4]^{delta-}$   
катион- и анион-радикального типа

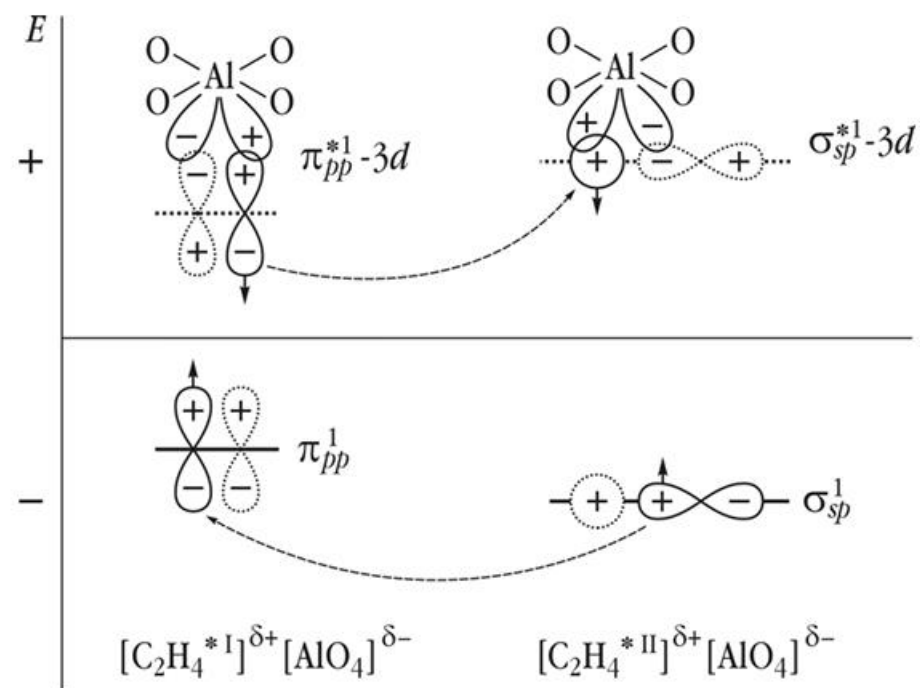


Рис. 19. Каталитическая димеризация этилена: *IV стадия*

Происходит перераспределение электронов между МО в верхней и нижней энергетических областях; пунктирными стрелками показано взаимодействие АО, приводящее к образованию новых МО

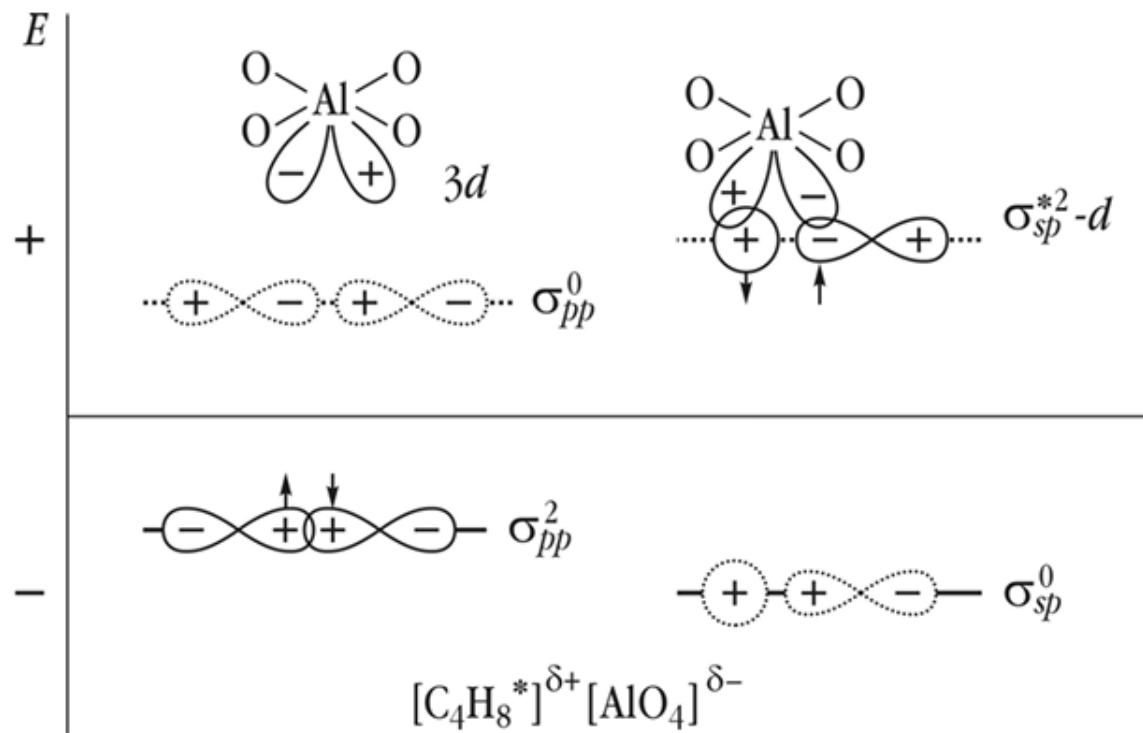


Рис. 20. Каталитическая димеризация этилена: *V стадия*

Завершается формирования новых связей в молекуле бутилена

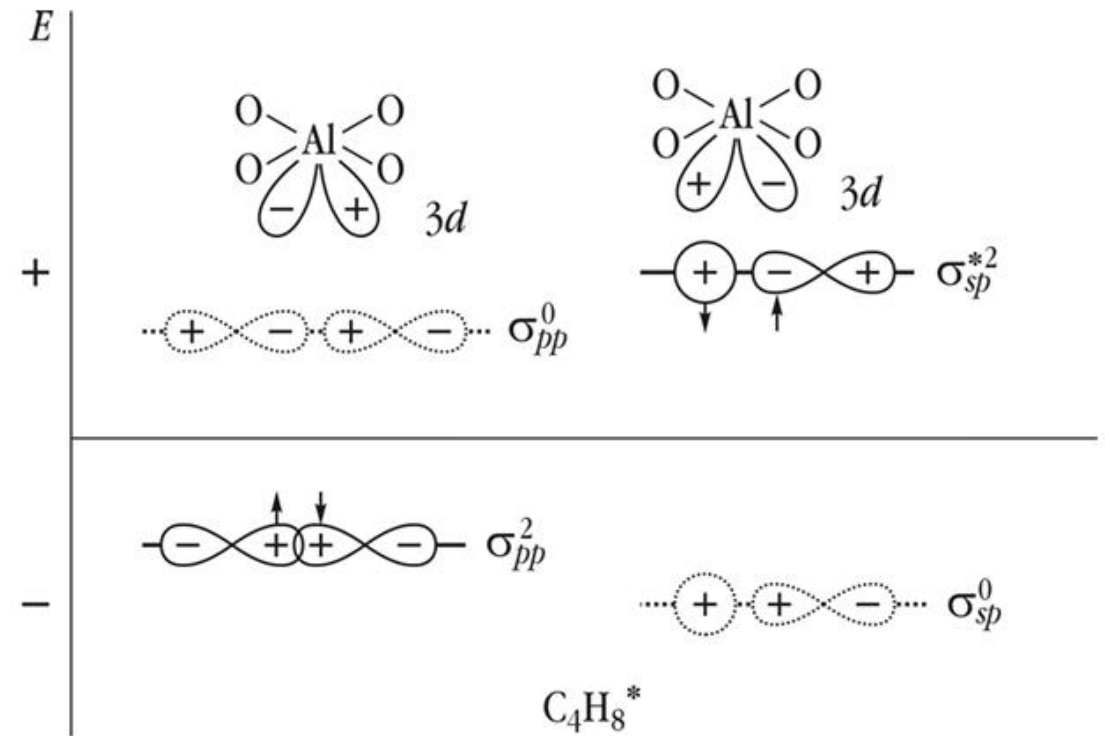


Рис. 21. Каталитическая димеризация этилена: *VI стадия*

Разрушается каталитический комплекс, в результате чего образуется молекула бутилена в возбужденном состоянии

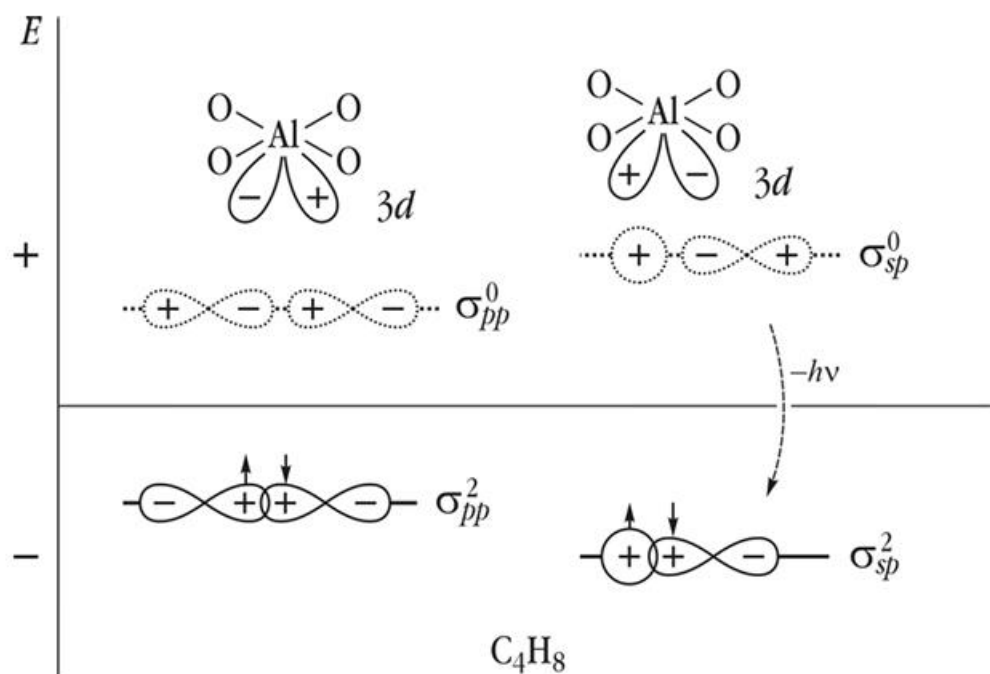


Рис. 22. Каталитическая димеризация этилена: *VII стадия*

Связь С—Н переходит из возбужденного состояния в основное, излучая избыточную энергию

- диффузия молекул этилена к поверхности катализатора;
- формирование фазовых знаков зарядов и соответствующей симметрии у  $3d$ -орбиталей в составе тетраэдров  $\{\text{AlO}_4\}$ ;
- адсорбция и благоприятная ориентация молекул этилена на тетраэдрах  $\{\text{AlO}_4\}$ ;
- возбуждение молекул этилена;
- образование промежуточных комплексов  $[\text{C}_2\text{H}_4]^{\delta+}[\text{AlO}_4]^{\delta-}$ ;
- перераспределение электронов в верхней и нижней энергетических областях с образованием новых МО и комплекса  $[\text{C}_4\text{H}_8]^{\delta+}[\text{AlO}_4]^{\delta-}$ ;
- разрушение комплекса  $[\text{C}_4\text{H}_8]^{\delta+}[\text{AlO}_4]^{\delta-}$  и образование молекулы бутилена в возбужденном состоянии;
- образование молекулы бутилена в основном состоянии;
- десорбция молекулы бутилена.

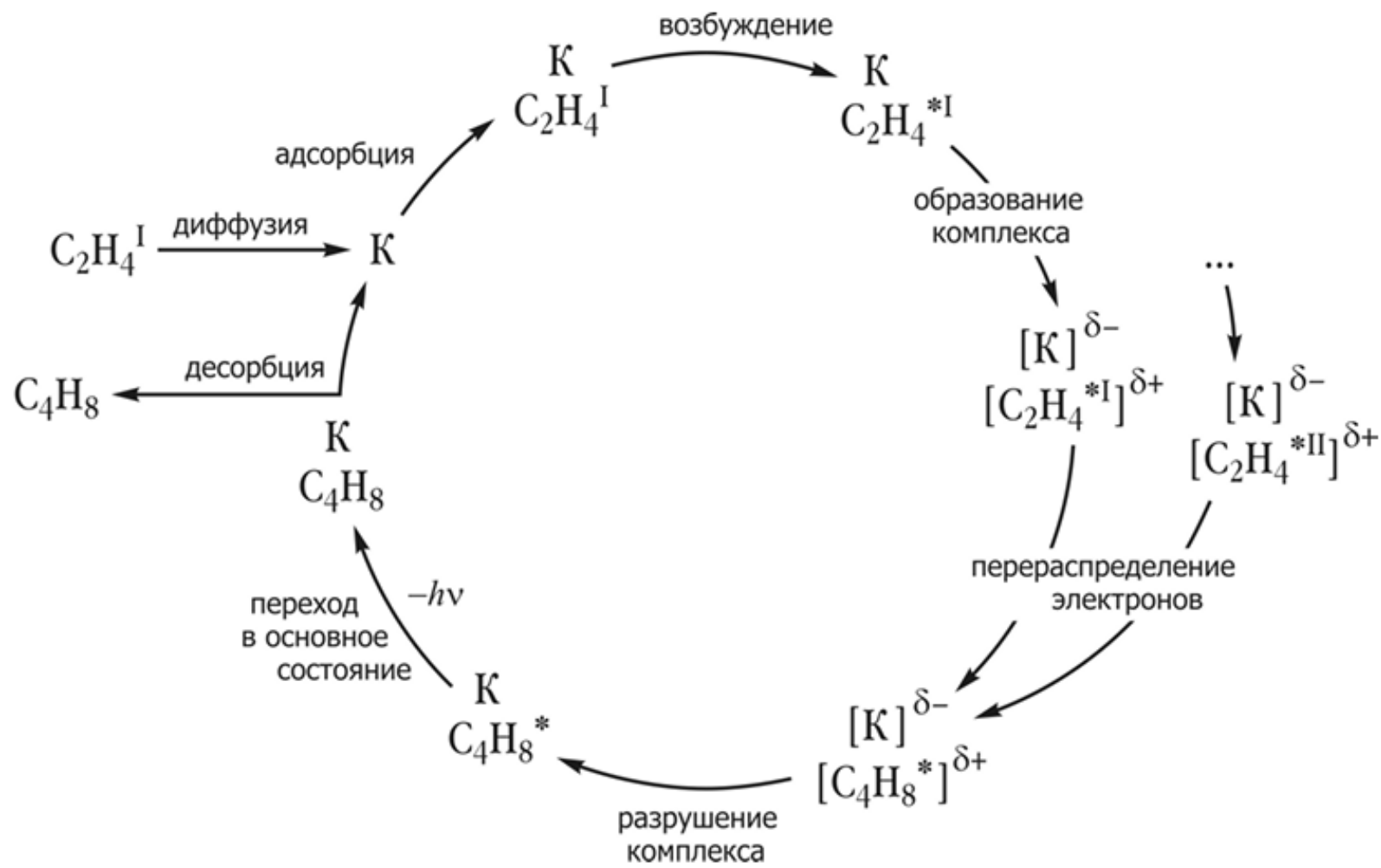


Рис. 23. Цикл элементарных стадий каталитической димеризации этилена

К — катализатор