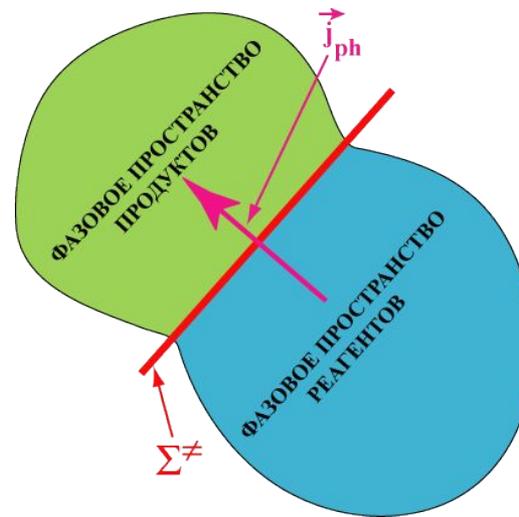


**МЕТОД ПЕРЕХОДНОГО
СОСТОЯНИЯ:
ИСТОРИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

ЭВОЛЮЦИЯ МЕТОДА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ.

A.Marcelin, 1915

Константа скорости реакции $k(T)$ равна рассчитанному с равновесной функцией распределения потоку через критическую поверхность Σ^\ddagger из области фазового пространства, отвечающего реагентам, в область фазового, отвечающего продуктам.



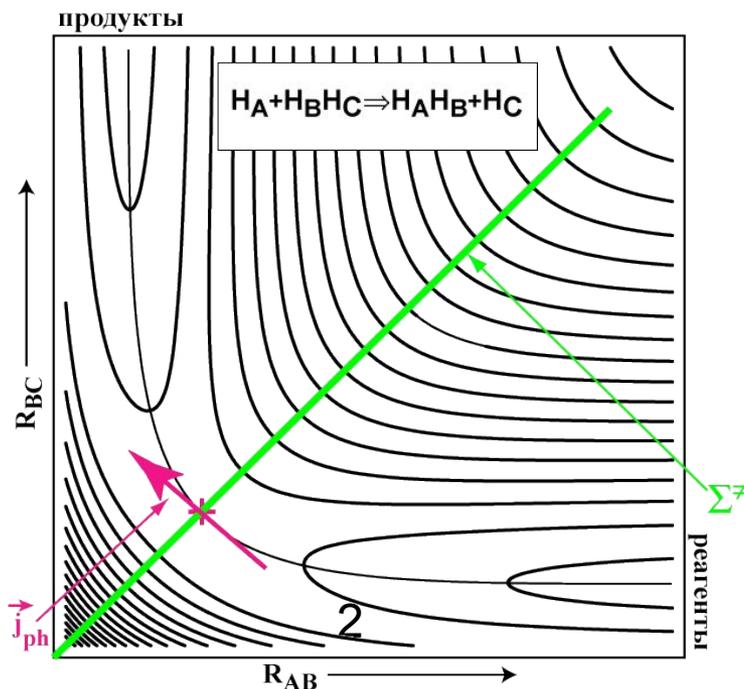
H.Pelzer, E.Wigner, 1932

Константа скорости реакции $\text{H} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{H}$ рассчитана в соответствии с идеей

A.Marcelin'а с использованием

построенной **F.London'**ом ППЭ. В

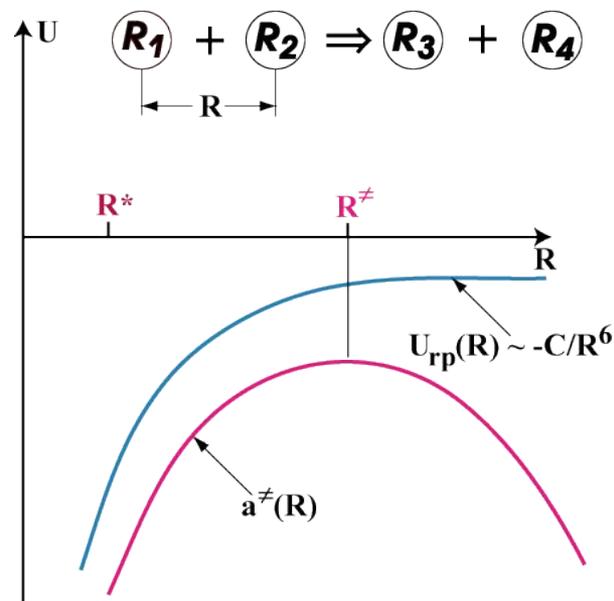
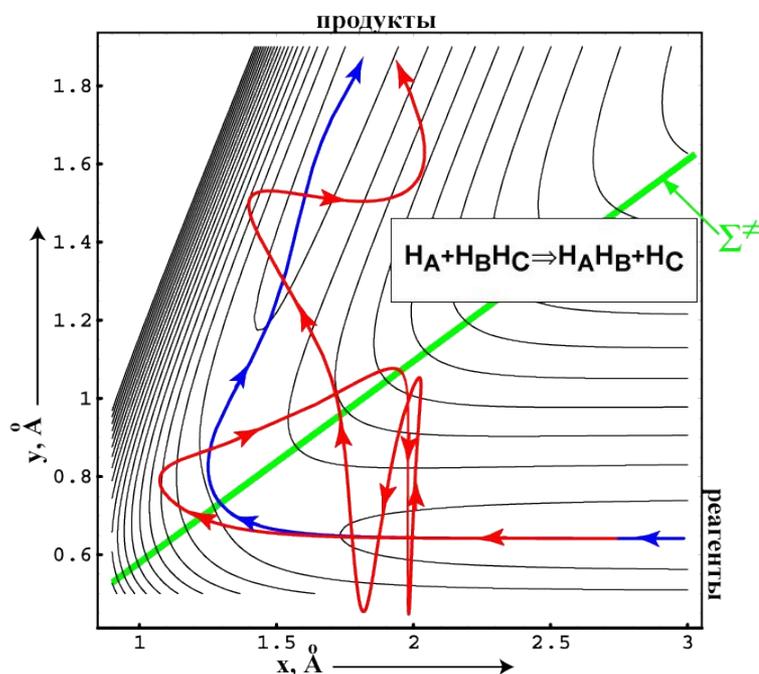
качестве критической поверхности Σ^\ddagger использовалась проходящая через точку перевала плоскость, перпендикулярная пути реакции.



ЭВОЛЮЦИЯ МЕТОДА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ.

E.Wigner, 1937

Сформулирован вариационный принцип: $k_{\text{МПС}}(T) \geq k_{\text{клас}}(T)$.
С помощью вариационного принципа можно определить критическую
поверхность даже в случае безбарьерных реакций

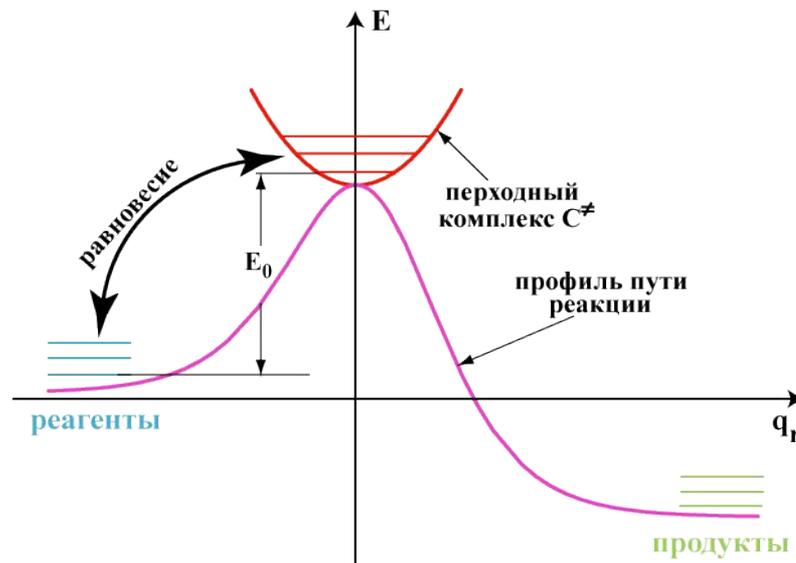


P.Pechukas, F.VcLafferty, 1973

Доказано, что при не слишком высоких энергиях (температурах)
классический метод переходного состояния точен.

ЭВОЛЮЦИЯ МЕТОДА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ.

H.Eyring, M.Polanyi, M.Evans, 1935
Исходя из представления о равновесии между переходным комплексом C^\ddagger с квантованными уровнями энергии и реагентами с квантованными уровнями энергии получена основная формула метода переходного состояния.



$$k_{\text{МПС}} = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{F^\ddagger}{F_r} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right)$$

МЕТОД ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ЭЙРИНГА-ПОЛЯНИ-ЭВАНСА. ОЦЕНКА ПРЕДЭКСПОНЕНТА ДЛЯ ПРЯМЫХ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ.

$$k_{\text{МПС}}(T) \approx A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \frac{\text{см}^3}{\text{с}}$$

Реагенты		Конфигурация переходного комплекса	A см ³ /с
атом+двухатомная молекула	A+BC	нелинейный линейный	10 ⁻¹² 5×10 ⁻¹³
атом+многоатомная молекула	A+ XYZ	нелинейный	5×10 ⁻¹³
двухатомная молекула + двухатомная молекула	AB+ CD	нелинейный линейный	3×10 ⁻¹¹ 5×10 ⁻¹²
двухатомная молекула + многоатомная молекула	AB+ XY	нелинейный	5×10 ⁻¹²
многоатомная молекула + многоатомная молекула	XYZ+ X'Y'Z'	нелинейный	5×10 ⁻¹²

Из общей формулы метода переходного состояния следует, что предэкспонент растет с увеличением числа вращательных степеней свободы переходного комплекса и падает с увеличением числа вращательных степеней свободы реагентов.

МЕТОД ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ЭЙРИНГА-ПОЛЯНИ-ЭВАНСА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА.

H.Eyring, M.Polanyi, M.Evans, 1935

Основная формула метода переходного состояния переписывается в виде произведения частотного фактора и константы равновесия между переходным комплексом и реагентами.

$$k_{\text{мпс}} = \chi \frac{k_{\text{B}} T (82.06T)^{\nu}}{h N_{\text{A}}^{\nu}} \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{k_{\text{B}}}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{k_{\text{B}} T}\right) \frac{\text{см}^3 \nu}{\text{с}};$$

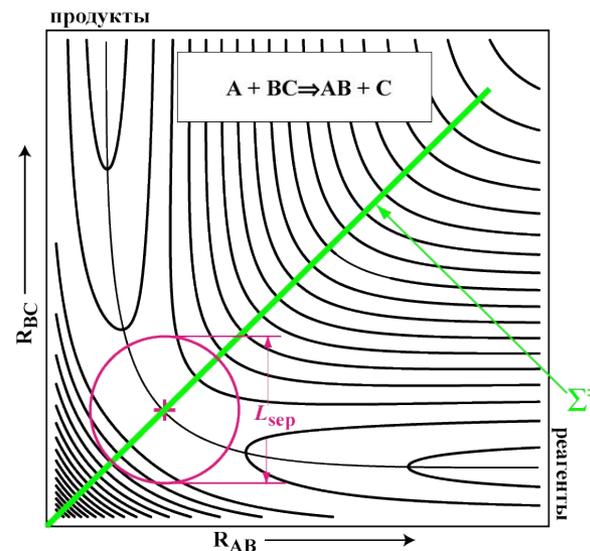
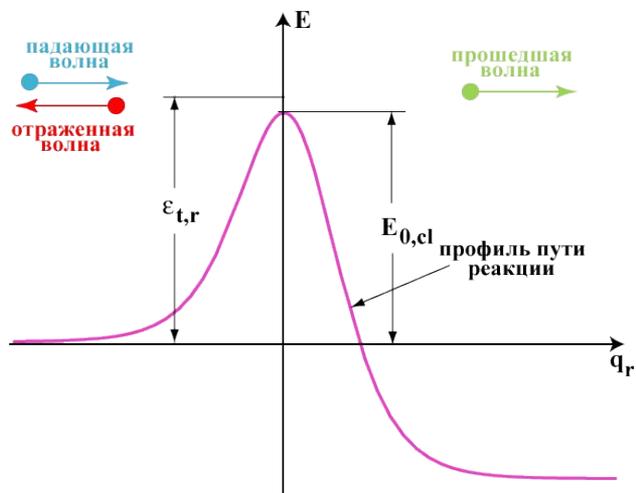
$$\Delta H^{\ddagger} = \Delta_f H^{\ddagger} - \Delta_f H_{\gamma}^{\circ}; \quad \Delta S^{\ddagger} = S^{\ddagger} - S_{\gamma}^{\circ}; \quad \nu = \begin{cases} 0 & \text{для мономолекулярных реакций} \\ 1 & \text{для бимолекулярных реакций} \end{cases}$$

S.Benson, 1958

«Химические силы» короткодействующие. Поэтому термодинамические свойства характерных химических групп мало меняются при переносе из одной молекулы (переходного комплекса) в другую (другой).

$$\Delta_f H_{\beta}^{\circ} = \sum_{i=1}^N \Delta_f H_{\beta,i}^{\circ}; \quad S_{\beta}^{\circ} = \sum_{i=1}^N S_{\beta,i}^{\circ}; \quad \beta \neq \neq, \quad rk$$

ЭВОЛЮЦИЯ МЕТОДА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ. ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ.



E.Wigner, 1932

Получено выражение для туннельной поправки $\chi_{\text{тун},W}$

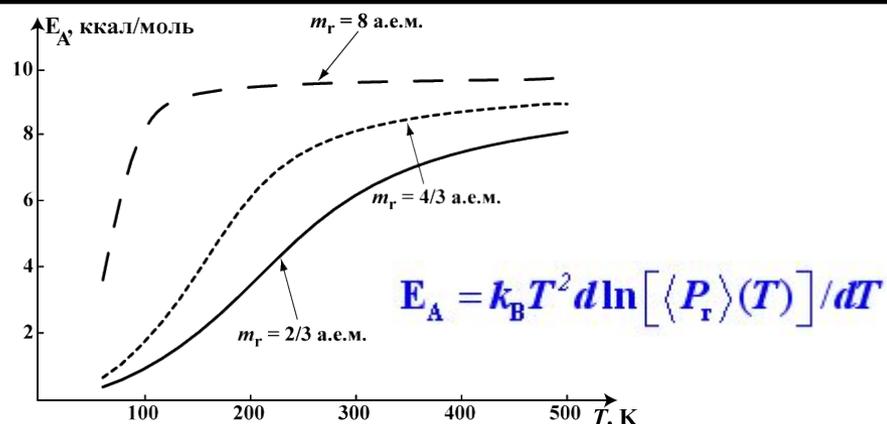
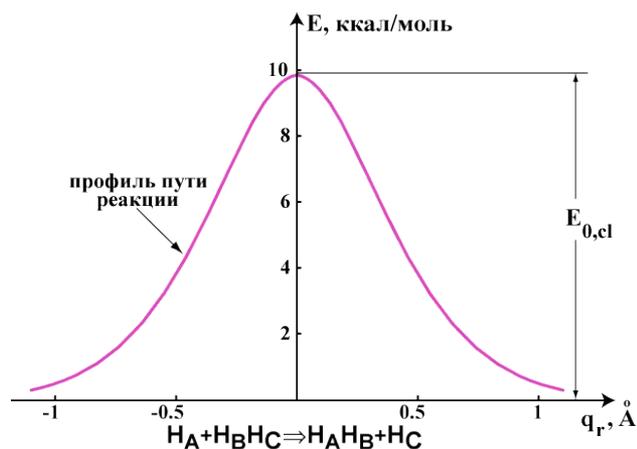
Предположение: длина волны λ_r при термическом движении вдоль координаты реакции меньше, чем размер L_{sep} области вблизи точки перевала, в которой поверхность потенциальной энергии хорошо аппроксимируется квадратичной формой смещений относительно этой точки.

$$\chi_{\text{тун},W} = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h |v_r|}{k_B T} \right)^2$$

ЭВОЛЮЦИЯ МЕТОДА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ. ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ.

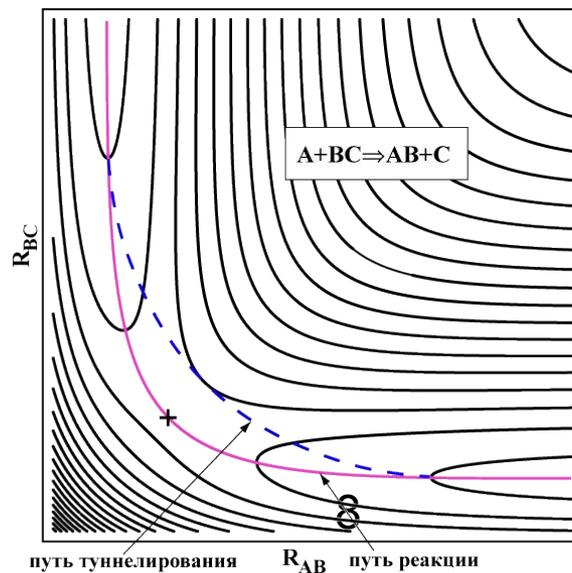
В.И.Гольданский, 1959; Н.С.Johnston, 1961

Показано, что туннелирование может приводить к практически полному исчезновению температурной зависимости константы скорости реакции при низких температурах.



W.H.Miller, 1972

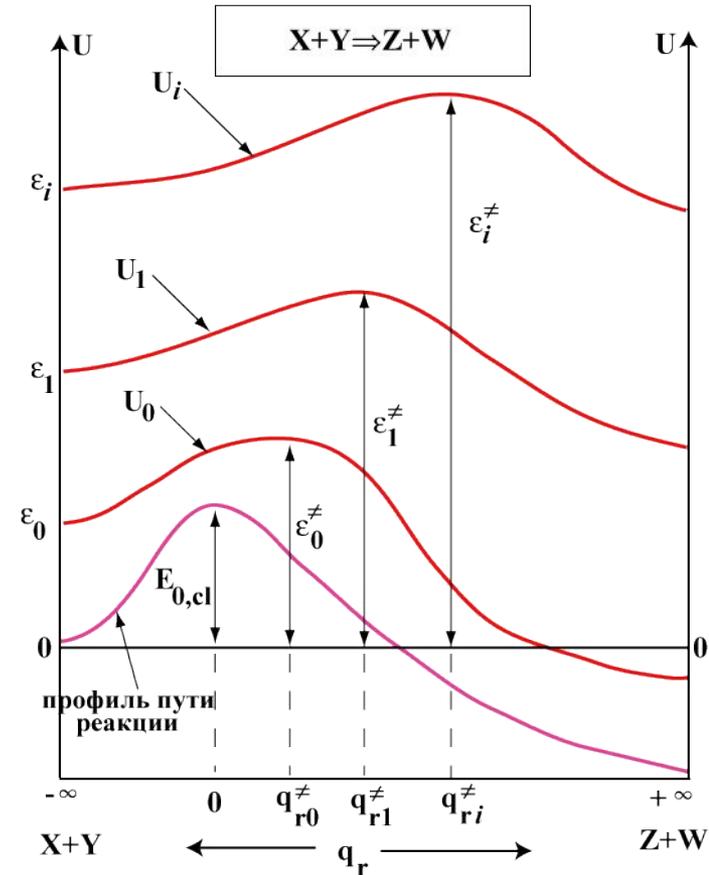
Показано, что основной вклад в туннелирование вносят «срезающие угол» подбарьерные траектории. Поэтому туннельная поправка, рассчитанная для одномерного движения вдоль пути реакции, может претендовать только на качественное описание квантового предела химической реакции.



ЭВОЛЮЦИЯ МЕТОДА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ. КВАНТОВАНИЕ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ .

J.O.Hirschfelder, E.Wigner, 1939; J.A.Weeler, 1941

Сформулирован адиабатический метод переходного состояния основанный на представлении об адиабатических колебательно-вращательных потенциальных кривых как функций координаты реакции. Он основан на предположении, что в области перевала движение по координате реакции является медленным по сравнению с движениями, отвечающими колебательным степеням свободы переходного комплекса и поэтому переходами между адиабатическими колебательно-вращательными состояниями.

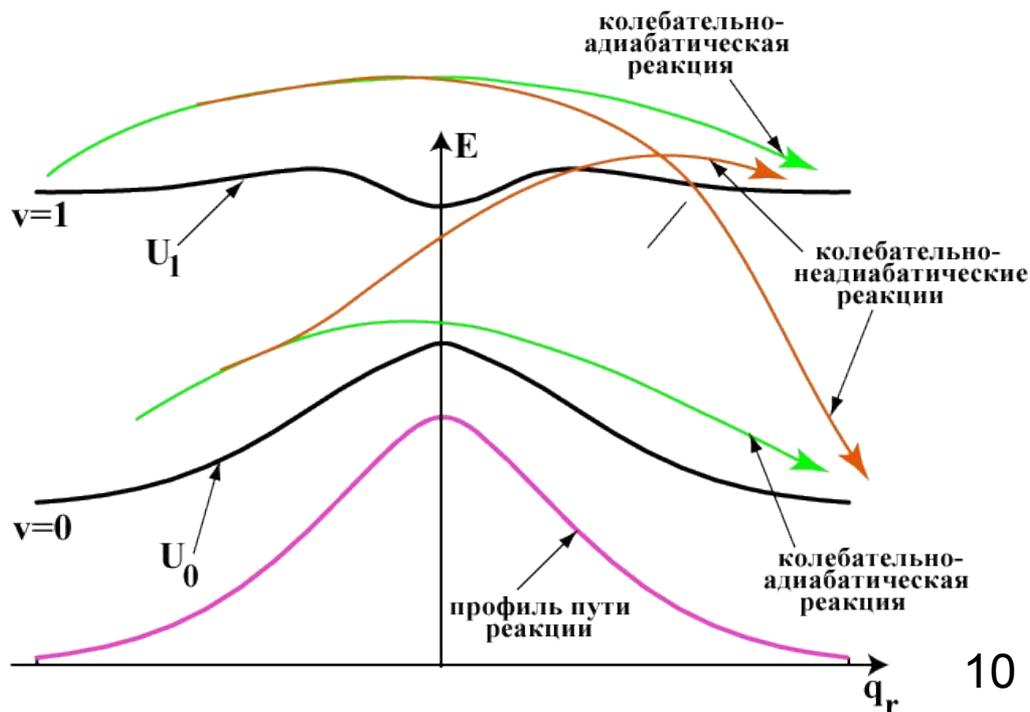


$$k_{\text{ад}} = \frac{k_B T}{h} \frac{F_{XY, \text{tr}} F_{\text{int}}^\ddagger}{F_X F_Y}; F_{\text{int}}^\ddagger = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)$$

ЭВОЛЮЦИЯ МЕТОДА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ. КВАНТОВАНИЕ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ .

R.A.Marcus, 1966

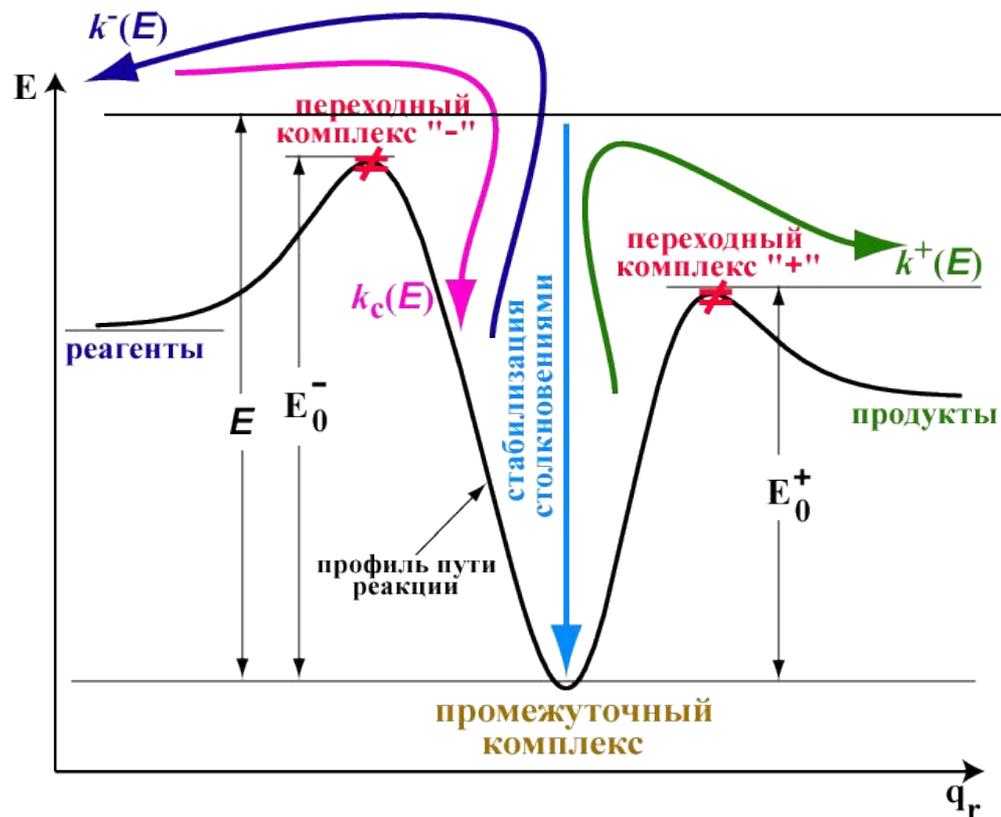
Сформулирован принцип статистической адиабатичности. Термическая константа скорости получается суммированием всех парциальных констант скорости реакции в определенных адиабатических колебательно-вращательных состояний. При этом происходит взаимная компенсация неадиабатических эффектов.



ЭВОЛЮЦИЯ МЕТОДА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. МИКРОКАНОНИЧЕСКИЙ МЕТОД ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ (ТЕОРИЯ RRKM).

R.A.Marcus, 1952

Сформулирован микроканонический метод переходного состояния. Метод позволяет рассчитывать константы скорости $k(E)$ реакции при фиксированной полной энергии системы E . Знание $k(E)$ позволяет рассчитывать полные константы скорости реакции, протекающих с нарушением равновесного распределения реагентов: реакции мономолекулярного распада, химически активированные реакции.



СОВРЕМЕННЫЙ СТАТУС МЕТОДА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ.

- Классический метод переходного состояния представляет из себя строгую теорию в случае, если «долины» реагентов и продуктов разделены единственным перевалом. Качество приближенных расчетов констант скорости можно последовательно улучшать с использованием вариационного принципа.
- Если вигнеровская поправка на туннелирование меньше двух, квантовые поправки к термической константе скорости могут быть учтены в рамках стандартной теории Эйринга-Поляни-Эванса.
- В этих условиях микроканонический метод переходного состояния (теория RRKM) позволяет рассчитывать константы скорости в условиях нарушения больцмановского распределения.
- Учет больших туннельных эффектов требует выхода за рамки метода переходного состояния в том смысле, что требуется анализ динамики в такой окрестности перевала, где уже нельзя отделить движение по координате реакции от остальных движений.
- Метод переходного состояния неприменим для расчета констант скорости реакций из определенных квантовых состояний реагентов в определенные квантовые состояния продуктов.

МЕТОД ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ – ОСНОВА АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

Численное атомистическое моделирование химических процессов с использованием программных пакетов становится одним из основных подходов к созданию новых технологий (горение, материалы для микроэлектроники).

Метод переходного состояния естественно включается в такие пакеты поскольку:

1. требуется только информация о критических точках потенциальных поверхностей;
2. расчеты констант скорости аналогичны расчетам термодинамических функций;
3. термодинамическая формулировка метода переходного состояния позволяет разрабатывать правила аддитивности и тем самым существенно уменьшить объем квантовохимических расчетов.

