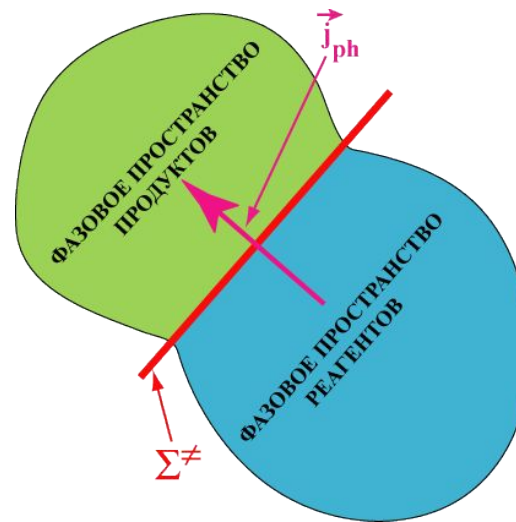


**МЕТОД ПЕРЕХОДНОГО  
СОСТОЯНИЯ:  
ИСТОРИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

# ЭВОЛЮЦИЯ МЕТОДА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ.

**A.Marcelin, 1915**

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



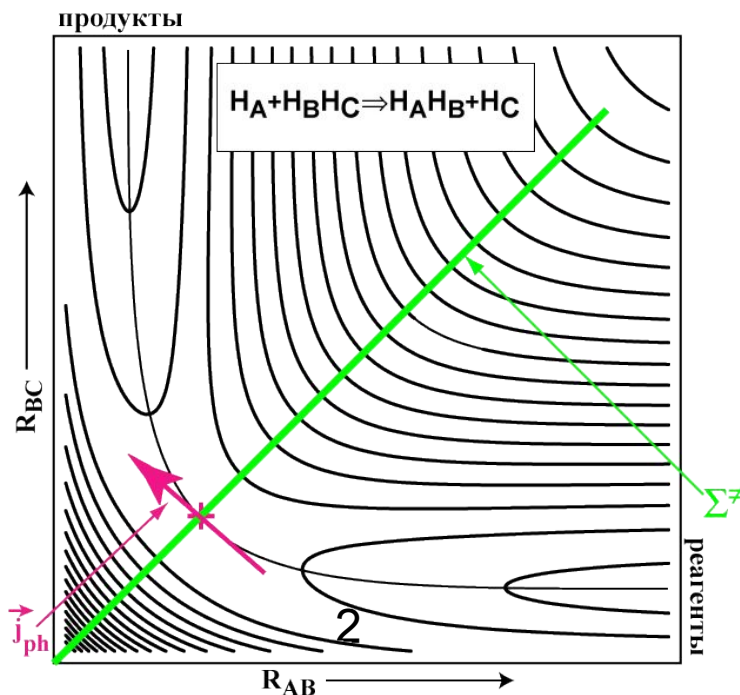
**H.Pelzer, E.Wigner, 1932**

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

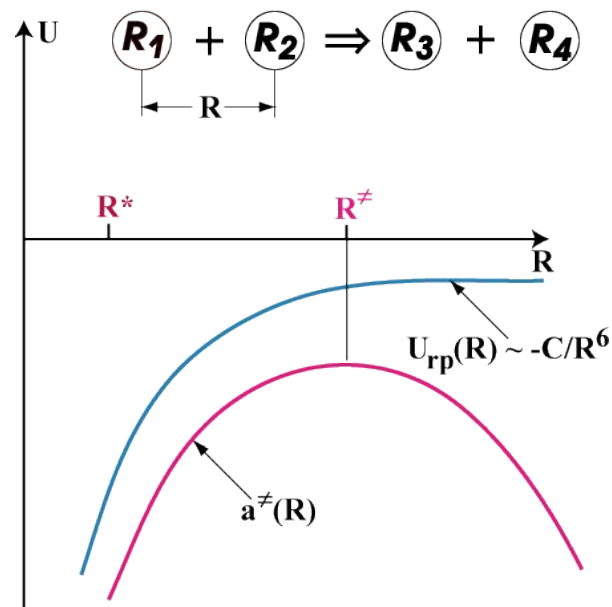
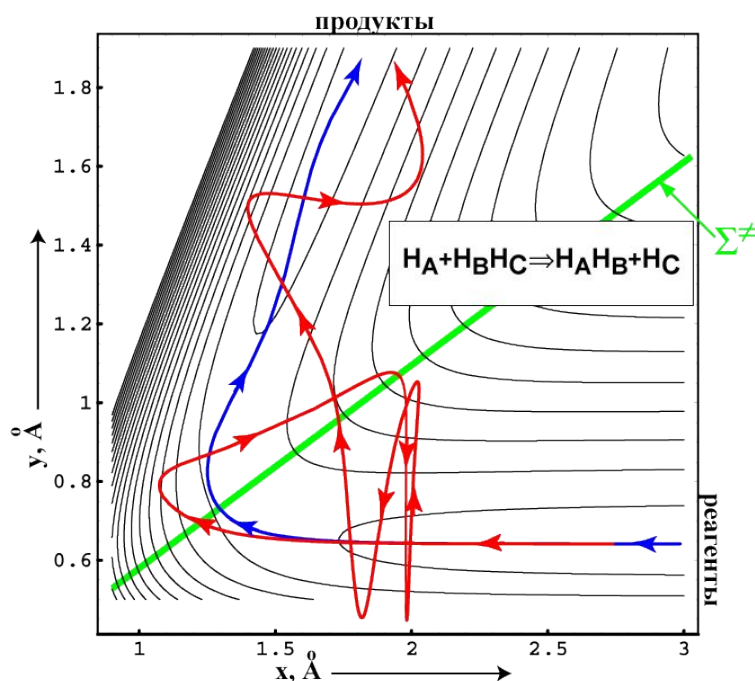
качестве критической поверхности  $\Sigma^\ddagger$  использовалась проходящая через точку перевала плоскость, перпендикулярная пути реакции.



# 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



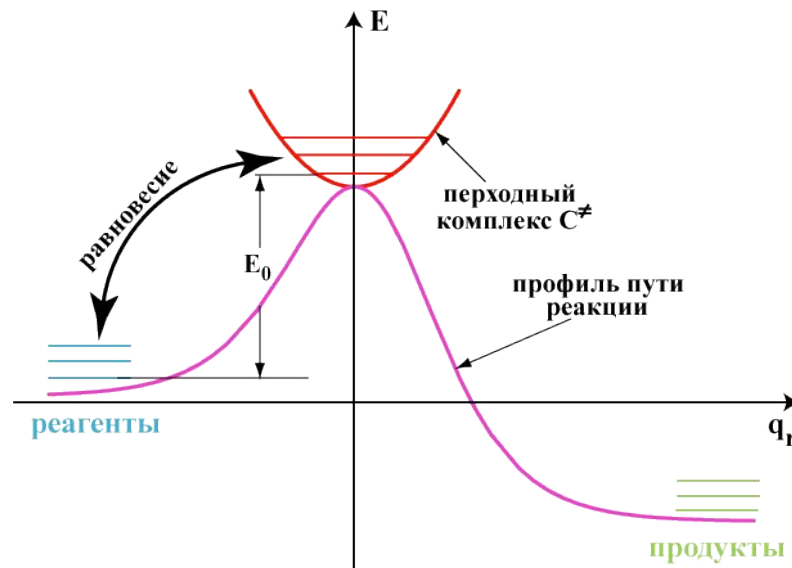
**P.Pechukas, F.VcLafferty, 1973**

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 <sup>3</sup> /с
атом+двухатомная молекула	A+BC	нелинейный линейный	10 <sup>-12</sup> 5×10 <sup>-13</sup>
атом+многоатомная молекула	A+ XYZ	нелинейный	5×10 <sup>-13</sup>
двухатомная молекула + двухатомная молекула	AB+ CD	нелинейный линейный	3×10 <sup>-11</sup> 5×10 <sup>-12</sup>
двухатомная молекула + многоатомная молекула	AB+ XY	нелинейный	5×10 <sup>-12</sup>
многоатомная молекула + многоатомная молекула	XYZ+ X'Y'Z'	нелинейный	5×10 <sup>-12</sup>

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.

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

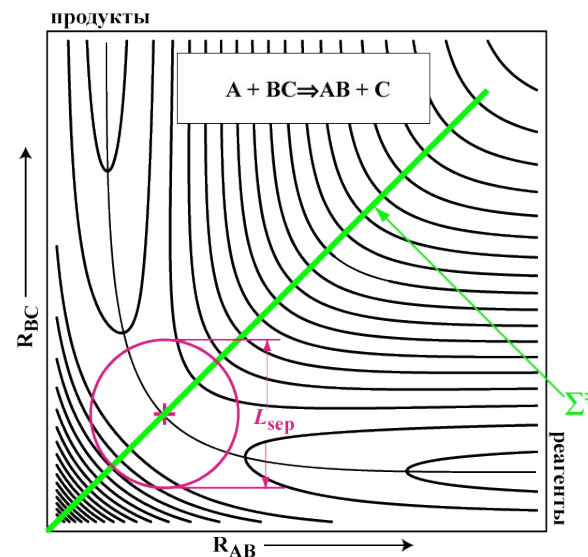
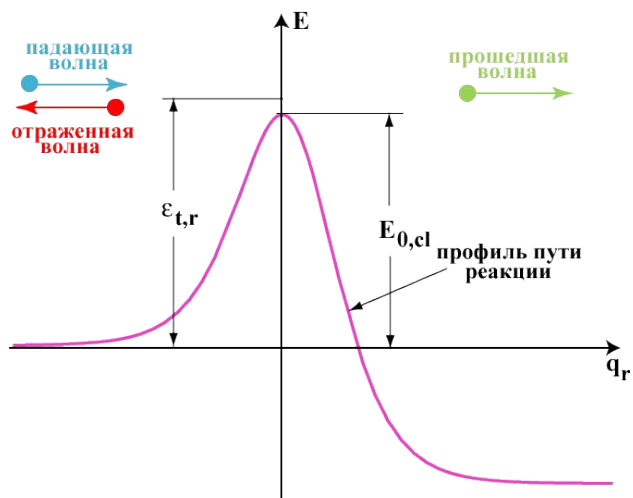
$$\Delta H^{\ddagger} = \Delta_f H^{\ddagger} - \Delta_f H_{\gamma}^{\circ}; \quad \Delta S^{\ddagger} = S^{\ddagger} - S_{\gamma}^{\circ}; \quad \nu = \begin{cases} 0 & \text{для мономолекулярных реакций} \\ 1 & \text{для бимолекулярных реакций} \end{cases}$$

*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  $\chi_{\text{тун},W}$

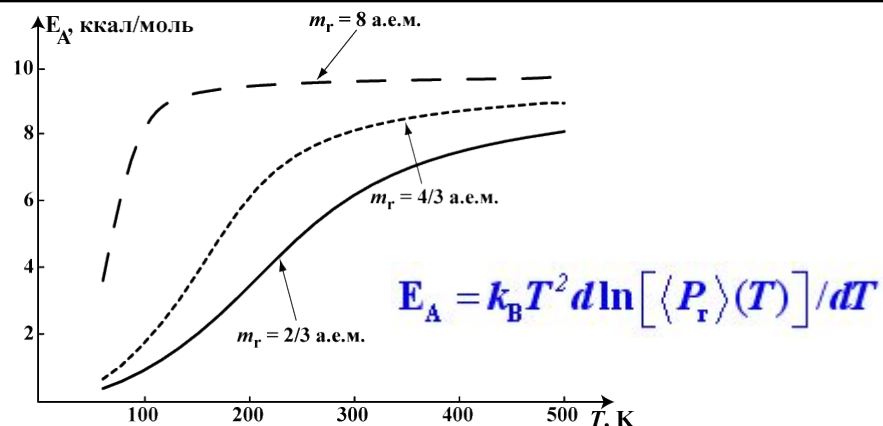
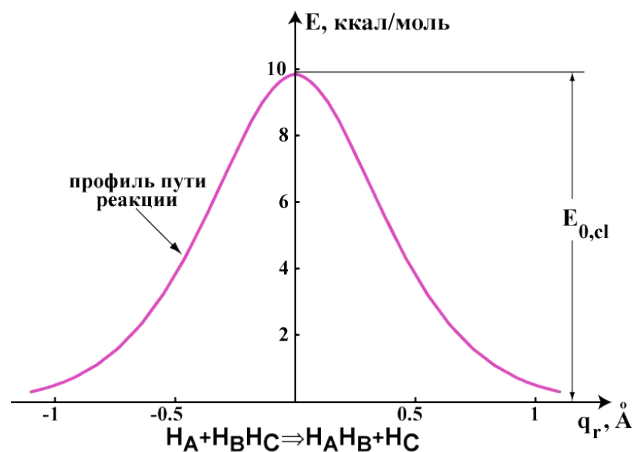
**Предположение:** длина волны  $\lambda_r$  при термическом движении вдоль координаты реакции меньше, чем размер  $L_{\text{sep}}$  области вблизи точки перевала, в которой поверхность потенциальной энергии хорошо аппроксимируется квадратичной формой смещений относительно этой точки.

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

# ЭВОЛЮЦИЯ МЕТОДА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ. ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ.

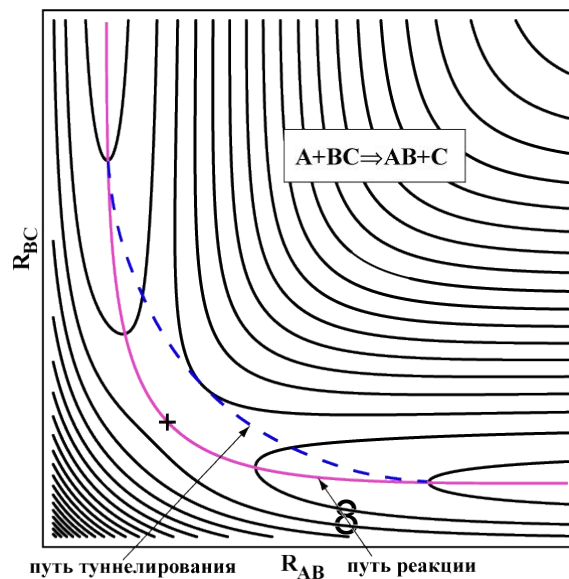
*В.И.Гольданский, 1959; Н.С.Johnston, 1961*

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.

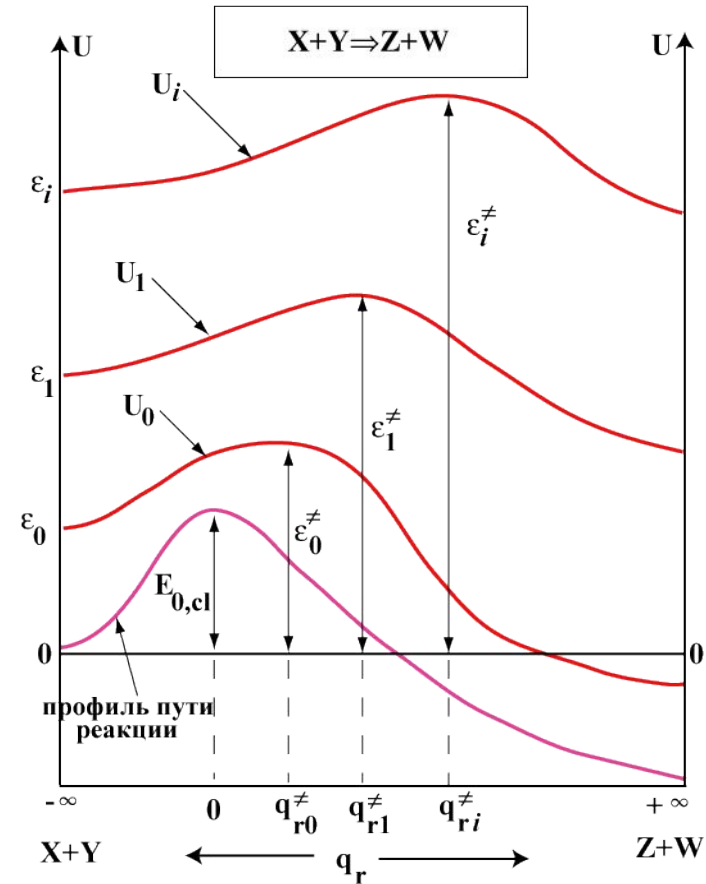




# ЭВОЛЮЦИЯ МЕТОДА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ. КВАНТОВАНИЕ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ .

*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.

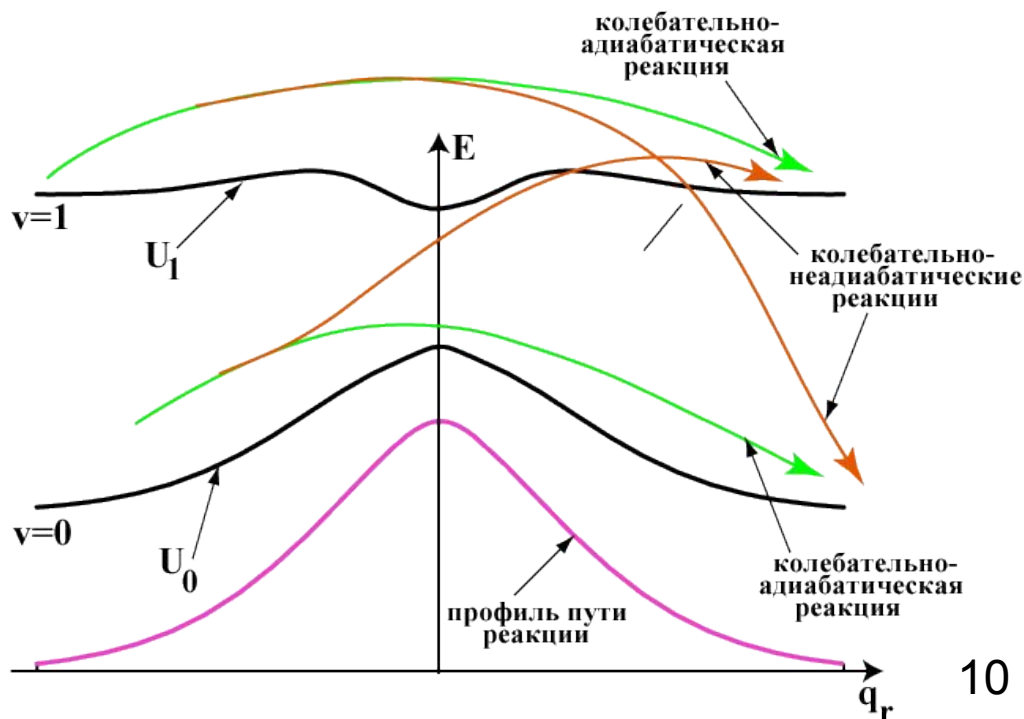


$$k_{\text{ад}} = \frac{k_B T}{h} \frac{F_{XY, \text{tr}} F_{\text{int}}^{\neq}}{F_X F_Y}; F_{\text{int}}^{\neq} = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)$$

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

*R.A.Marcus, 1966*

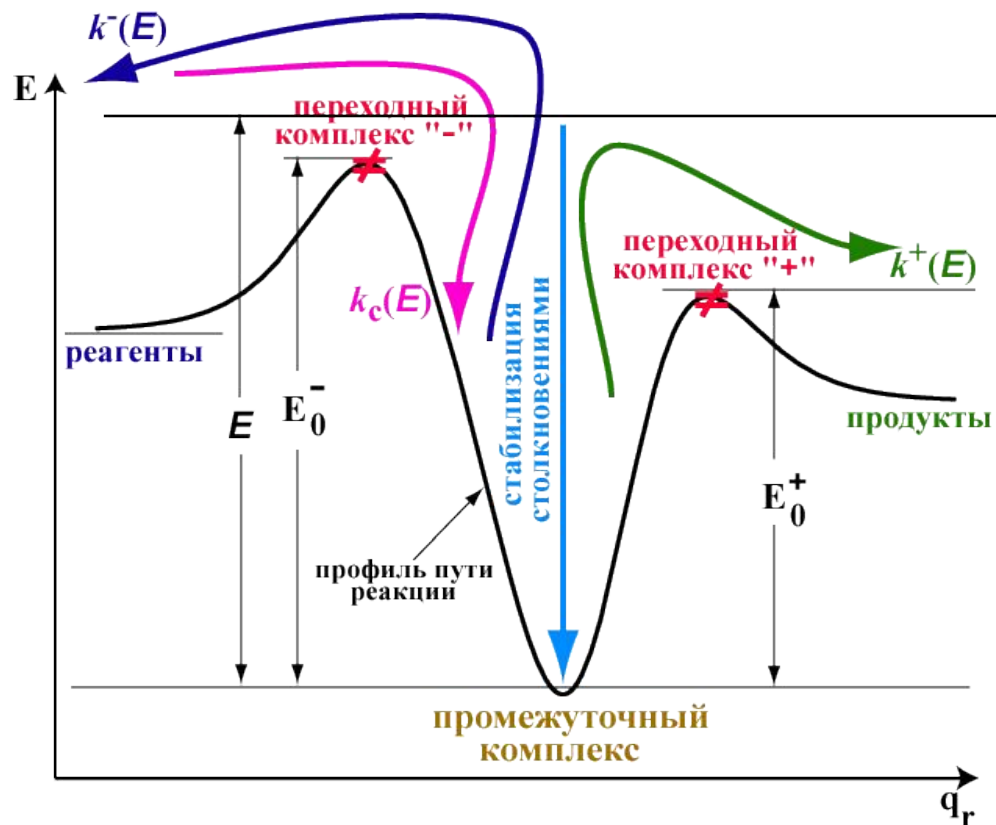
Сформулирован принцип статистической адиабатичности. Термическая константа скорости получается суммированием всех парциальных констант скорости реакции в определенных адиабатических колебательно-вращательных состояний. При этом происходит взаимная компенсация неадиабатических эффектов.



# 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.

