

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения
Российской академии наук (НИОХ СО РАН)**

УТВЕРЖДАЮ

Врио директора НИОХ СО РАН,
д.ф.-м.н., проф.

_____ Е.Г. Багрянская

« ____ » _____ 201__ г.

Введение в теорию химических реакций

Программа лекционного курса и самостоятельной работы аспирантов

Направление подготовки 04.06.01 «Химические науки»

Учебно-методический комплекс

Учебно-методический комплекс предназначен для аспирантов Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, направление подготовки 04.06.01 «Химические науки». В состав пособия включены: программа курса лекций, структура курса. Кроме того, приведен набор задач для самостоятельной работы аспирантов с использованием учебной литературы и даны примеры вариантов задач, предлагаемых на экзаменах в прошлые годы.

Составитель: доц., д.х.н. Сорокин Н.И.

Аннотация рабочей программы

Дисциплина «Введение в теорию химических реакций» относится к вариативной части (профильные дисциплины) высшего профессионального образования (аспирантура) по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь). Данная дисциплина реализуется в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).

Содержание дисциплины охватывает круг вопросов, связанных с изучением динамики элементарного акта химической реакции.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника, освоившего программу аспирантуры, универсальных компетенций УК-1, УК-2, УК-3, УК-4, УК-5, общепрофессиональных компетенций ОПК-1, ОПК-2, ОПК-3.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, самостоятельная работа аспиранта, консультации, сдача экзамена.

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля:

Текущий контроль: Посещение лекций, консультации.

Итоговый контроль. Итоговую оценку за семестр аспирант может получить на устном экзамене в конце семестра.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетные единицы, 72 академических часа. Программой дисциплины предусмотрены 32 лекционных часа и 36 часов самостоятельной работы аспирантов. Остальное время (4 часа) – контроль в форме экзамена.

1. Цели освоения дисциплины

Дисциплина «Введение в теорию химических реакций» направлена на изучение и усвоение аспирантами теорий описания элементарного химического акта, статистических теорий мономолекулярного распада, теорий бимолекулярных реакций, а также процессов обмена энергией, необходимых для научно-исследовательской работы в области физической химии и химической физики.

Основной целью освоения дисциплины является приобретение знаний в области динамики и кинетики элементарных химических реакций.

Для достижения поставленной цели выделяются задачи курса: дать основные сведения о методах построения поверхностей потенциальной энергии,

2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Введение в теорию химических реакций» относится к вариативной части блока 1 структуры программы аспирантуры по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь).

Дисциплина «Экологическая химия атмосферных процессов» опирается на следующие дисциплины, включая физические:

- Органическая химия.
- Химическая кинетика.
- Физика.
- Фотохимия.
- Строение вещества.

Результаты освоения дисциплины «Введение в теорию химических реакций» используются в следующих дисциплинах:

- Научно-исследовательская практика.
- Итоговая государственная аттестация.

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины:

Универсальные компетенции:

- способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, ге-

- способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки (УК-2);
- готовность участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3);
- готовность использовать современные методы и технологии научной коммуникации на государственном и иностранном языках (УК-4);
- способность планировать и решать задачи собственного профессионального и личного развития (УК-5).

Общепрофессиональные компетенции:

- способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);
- готовность организовать работу исследовательского коллектива в области химии и смежных наук (ОПК-2);
- готовность к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК-3).

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

иметь представление:

- о методах построения поверхностей потенциальной энергии;
- о стохастических моделях поведения малых молекул;
- о порядках величин скоростей элементарных реакций;

знать:

- основные модели, описывающие протекание мономолекулярных и бимолекулярных реакций;
- основные модели, описывающие передачу колебательной энергии и механизмы колебательного возбуждения молекул;
- о пределах применимости основных теоретических моделей;

уметь:

- самостоятельно дополнять и ставить конкретные задачи научных исследований в области атмосферной химии;
- свободно владеть профессиональными знаниями для анализа и синтеза информации в данном разделе химии.
- анализировать информацию в данном разделе химии и адаптироваться к изменению научного профиля своей профессиональной деятельности.

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетные единицы, всего 72 академических часов.

Раздел дисциплины	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу аспирантов и трудоемкость (в часах)	Контроль
-------------------	---	----------

	Лекция	Самост. Работа	Экзамен	
Тема 1. Поверхности потенциальной энергии	6	3		Домашнее задание
Тема 2. Статистические методы описания элементарного акта	6	3		Домашнее задание
Тема 3. Теории мономолекулярного распада	8	4		Домашнее задание
Тема 4. Процессы в столкновениях	8	4		Домашнее задание
Тема 5. Введение в стохастические процессы	4	2		Домашнее задание
		20	4	Экзамен
	32	36	4	Всего

Содержание курса

Программа курса лекций

Тема 1. Поверхности потенциальной энергии

Адиабатическая теорема Эренфеста и адиабатические инварианты. Основы вариационного метода. Адиабатическое приближение. Операторы неадиабатичности. Оценка точности приближения.

Поверхности потенциальной энергии. Построение поверхности потенциальной энергии с использованием метода валентных связей. Формула Лондона. Методы Лондона-Эйринга-Поляни, Лондона-Эйринга-Поляни-Сато. Представления о модифицированном методе ЛЭПС. Основные типы поверхностей потенциальной энергии: поверхности отталкивания и поверхности притяжения. Поверхности с устойчивыми промежуточными состояниями. Особые точки. Пересечения и антипересечения поверхностей. Конические пересечения. Форма поверхности потенциальной энергии при столкновении трех частиц. Диагонализация гамильтониана и приведение к главным осям. Движение изображающей точки по поверхности потенциальной энергии. Качественные предсказания: корреляционные диаграммы и "химический гистерезис" Дьюара.

Тема 2. Статистические методы описания элементарного акта

Метод переходного состояния. Основные постулаты метода. Классическая теория. Выделение координаты реакции. Трансмиссионный коэффициент. Квантовый вариант теории переходного состояния. Расчет трансмиссионного коэффициента для модельных потенциалов. Приложения теории: мономолекулярные реакции, бимолекулярные реакции. "Жесткие" и "рыхлые" активированные комплексы. Стерический фактор. Расчет стерических факторов для различных типов реагирующих частиц. Зависимость скорости реакции от изотопного состава. Тримолекулярные реакции.

Обращение времени. Принцип детального равновесия и метод переходного состояния. Сечение реакции. Недостатки и ограничения метода переходного состояния. Представления о нарушении кинетического закона действующих масс при приготовлении начального состояния в области сильного взаимодействия.

Тема 3. Теории мономолекулярного распада

Мономолекулярные реакции. Схема Линдемана. Модификация Хиншельвуда. Энергия активации и ее зависимость от давления. Сравнение теории с экспериментом.

Теория Слэтера. Основные положения и применение теории. Зависимость энергии активации от давления. Теория Райса-Рамспергера-Касселя. Классическая теория Касселя. Квантовый вариант теории Касселя.

Теория Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса. Основные постулаты. Фиксированная и текущая энергия. Адиабатические степени свободы. Активные молекулы и активированный комплекс. Расчет k_{uni} . Пределы высоких и низких давлений. Сопоставление с теорией абсолютных скоростей реакций. Расчет плотностей квантовых состояний: методы Штейна-Рабиновича, Маркуса-Райса, Виттена-Рабиновича, классический метод.

Тема 4. Процессы в столкновениях

Вероятность перехода в столкновениях. Дипольное приближение. Обмен колебательной энергией в столкновениях. Формула Ландау-Теллера. Приближение дышащих сфер. Сравнение с экспериментом. Нарушение принципа детального равновесия в модели Ландау-Теллера. Случай аномально высокой скорости колебательной релаксации: гипотеза Мура, образование комплексов. Характерные черты реакций, идущих через комплекс. Обобщение модели Ландау-Теллера на случай квазирезонансного обмена колебательной энергией. Представления об обмене поступательной и вращательной энергиями.

Классификация бимолекулярных реакций по типу обмена и по динамике элементарного акта. Реакции через комплекс и прямые реакции. Рикошетные реакции и реакции наблюдатель-срыв. Гарпунный механизм. Комбинации механизмов. Изоэргические и эндоэргические реакции. Принцип детального равновесия в бимолекулярных реакциях.

Неадиабатические реакции. Формула Ландау-Зинера. Вероятность неадиабатического перехода в столкновениях.

Тема 5. Введение в стохастические процессы

Эргодическая гипотеза. Интегралы движения. Фазовый портрет. Два связанных гармонических осциллятора. Случай иррационального соотношения частот. Неизолирующие интегралы. Теорема КАМ. Численные эксперименты с простыми динамическими системами.

Странные аттракторы и история возникновения модели Лоренца из модели Зальцмана. Бифуркации и хаос. Проявление хаоса в молекулярной спектроскопии. Регулярная и хаотичная динамика. Молекула H_2O . Переход к хаосу в колебательном спектре CS_2 . Бифуркации при изомеризации ОХС–СХО молекул. Бифуркации на поверхностях потенциальной энергии.

5. Образовательные технологии

Виды/формы образовательных технологий.

Традиционный лекционный способ обучения методом доски и мела.

Каждое лекционное занятие содержит элементы диалога преподавателя со аспирантами, поскольку каждый из участников – аспиранты или преподаватель имеют право задавать вопросы в ходе решения проблемы или задачи и участвовать в ее разборе. Таким образом, на лекциях реализуется интерактивная форма обучения.

В случае возникновения у аспиранта трудностей с усвоением лекционного материала или решением задач предусмотрены также индивидуальные занятия во внеучебное время.

Стоит отметить, что преподаватель курса является действующими специалистом в области теории химических реакций. В связи с этим аспирантам часто предлагается решать не умозрительные шаблонные задачи, а задачи, построенные на реальных объектах, приближенных к практике научных исследований.

Примеры решаемых проблем:

Анализ подходов и теоретических проблем описания элементарного химического акта.

Постановка проблем, возникающих при обсуждении структуры моделей.

Индивидуальное обучение и диалог.

Самостоятельная работа.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов.

Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины

6.1. Перечень теоретических вопросов к экзамену и домашние задания:

6.1.1. В пакете Maple, используя формулу Лондона и спектроскопические параметры для молекулы H_2 , построить поверхность потенциальной энергии для системы $H_2 + H$ при линейной геометрии столкновения.

6.1.2. Привести качественные соображения необходимости использования косоугольной системы координат при переходе к главным осям при столкновении трех частиц.

6.1.3. Рассмотреть способы определения геометрии активированного комплекса в методе переходного состояния с использованием изотопного замещения.

6.1.4. Найти элементарную константу скорости мономолекулярного распада при достижении критической точки в методе Слэтера.

6.1.5. Рассмотреть способы определения геометрии переходного состояния с использованием метода анизотропной фотодиссоциации.

6.1.6. Рассмотреть мономолекулярный распад основного и первого возбужденного состояний ацетальдегида с использованием корреляционных диаграмм с сохранением числа σ и π электронов.

6.1.7. Рассмотреть особенность применения правил Вудворда-Хоффмана при наличии в системе четного количества запрещенных задач. Обсудить антипересечение одноэлектронных состояний и многочастичных функций в задаче превращения циклооктатетраена в кубан. Обратит внимание на сохранение узлов волновых функций одноэлектронных состояний.

6.1.8. Рассмотреть вопрос об изменении типа симметрии волновой функции системы $\text{H}_2 + \text{H}$ в области конического пересечения (эффекта Яна-Теллера) при обходе конуса в треугольной геометрии столкновения.

6.1.9. Изложить результаты точных квантово-механических вычислений энергий и времен жизни метастабильных состояний озона для случая различных изотопных замещений в реакции $\text{O} + \text{O}_2 (+\text{M})$. Обсудить результаты расчетов изменения минимумов поверхностей потенциальной энергии для различных изотопных составов молекулы озона и разведенных фрагментов. Сформулировать причины преимущественного образования молекулы состава $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ по сравнению с молекулой $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$.

6.2. Образцы вопросов и задач на экзамене:

6.2.1. Адиабатичность в молекулярной физике и термодинамике. Адиабатическая гипотеза П. Эрэнфеста. Точность адиабатического приближения.

6.2.2. Мономолекулярные реакции. Схема Линдемана и ее сопоставление с экспериментальными данными. Эффективность передачи кванта энергии, равного энергии активации, за одно столкновение. Необходимость модификации; подход Хиншельвуда. Появление зависимости энергии активации от давления в системе в схеме Хиншельвуда-Линдемана.

6.2.3. Построение многодетерминантной волновой функции в системе трех одноэлектронных атомов. Расчет поверхности потенциальной энергии для трехчастичной системы. Формула Лондона. Потенциал Сато. Методы Лондона-Эйринга-Поляни и Лондона-Эйринга-Поляни-Сато.

6.2.4. Теория Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса. Расчет $[A^\ddagger]/[A^*]$.

6.2.5. Основные типы поверхностей потенциальной энергии. Особые точки. Возможность изменения спина подсистемы в областях конических пересечений вследствие эффекта Яна-Теллера. Пересечения и антипересечения поверхностей, общий случай.

6.2.6. Обмен колебательной энергией в столкновениях. Формула Ландау-Теллера. Усреднение вероятности колебательного перехода по ансамблю частиц, подчиняющихся распределению Максвелла. Вычисления интегралов методом перевала. Зависимость логарифма вероятности перехода 0-1 от $\omega^{2/3}T^{-1/3}$. Сопоставление с экспериментом.

6.2.7. Метод переходного состояния. Классическая теория. Квантовый вариант теории переходного состояния. Вычисления трансмиссионного коэффициента

6.2.8. Обобщение модели Ландау-Теллера на случай квазирезонансного обмена колебательной энергией.

6.2.9. Приложения теории переходного состояния: мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции. Отличие стерического фактора от трансмиссионного ко-

6.2.10. Адиабатические и диабатические состояния. Неадиабатические реакции. Формула Ландау-Зинера. Двойной проход образы антипересечения.

6.2.11. Теория Слэтера. Основные положения и применение теории.

6.2.12. Определение плотности состояний: методы Штейна-Рабиновича, Маркуса-Райса, Виттена-Рабиновича, классический метод. Понятие квазиконтинуума и его анализ.

6.2.13. Принцип детального равновесия и метод переходного состояния. Симметрия по отношению к обращению времени в квантовой механике, дуальные пространства. Конструирование элементарных путей реакции. Вывод формулы $g_i \sigma_i \rho_i^2 = g_f \sigma_f \rho_f^2$. Способы введения необратимости в современных теориях и переход к операторам с комплексными собственными значениями.

6.2.14. Теория Райса-Рамспергера-Касселя. Классическая теория. Вычисление интегралов симплексов в пространствах размерности 1-3. Переход к многомерным пространствам с использованием метода индукции. Квантовый вариант теории. Комбинаторные вычисления распределения квантов по осцилляторам и превышения порога на выделенном осцилляторе методом Эренфеста.

6.2.15. Классификация бимолекулярных реакций по типу обмена и по динамике элементарного акта. Изоэргические и эндоэргические реакции.

6.2.16. Зависимость скорости реакции от изотопного состава. Тримолекулярные реакции.

6.2.17. Недостатки и ограничения метода переходного состояния.

6.2.18. Случаи аномально высокой скорости колебательной релаксации: гипотеза Мура, образование комплексов.

6.2.19. Приближение дышащих сфер.

6.2.20. Вероятность неадиабатического перехода в столкновениях.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины.

Предполагается высокая самостоятельность аспирантов при изучении курса «Введение в теорию химических реакций».

Рекомендованная литература

Основная:

1. Э.С. Медведев, В.И. Ошеров//Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. -М.: Наука, 1983. -280 с.
2. Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин//Основы химической кинетики. - М.: Мир, 1983. - 528 с.
3. Е.Е. Никитин//Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. -М.: Химия, 1970. - 454 с.
4. В.Н. Кондратьев, Е.Е. Никитин//Химические процессы в газах. -М.: Наука, 1981. - 262 с.
5. В.Н. Кондратьев, Е.Е. Никитин//Кинетика и механизм газофазных реакций. - М.:Наука, 1974. - 558 с.
6. Е.Е. Никитин//Теория элементарных атомно-молекулярных реакций. Часть I. Методы. Новосибирск: НГУ, 1971. - 214 с.
7. Е.Е. Никитин//Теория элементарных атомно-молекулярных реакций. Часть II. Процессы. Столкновения атомов и молекул. - Новосибирск: НГУ, 1974. - 116 с.
8. П. Робинсон, К. Холбрук//Мономолекулярные реакции. - М.: Мир, 1975. - 380 с.
9. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Квантовая механика. Нерелятивистская теория. -М.: Наука, 1974. - 752 с.
10. S.E. Stein, B.S. Rabinovich, J. Chem. Phys., 58(6) 2438 (1973).
11. Р. Балеску // Равновесная и неравновесная статистическая механика М., Мир, 1978

12. G. Sitja and J.P. Pique. Transition to Soft Chaos in the Vibrational Spectrum of the CS₂ Molecule. *Phys. Rev. Lett.* 73(2) 232-235 (1994).
13. H.-Y. Cheng and S. Chang. Characterisation of internal rotation of monorotor molecules via bifurcation analysis. *Chem. Phys. Lett.* 373, 62-66 (2003)

Дополнительная:

1. А.И. Воронин, В.И. Ошеров // Динамика молекулярных реакций. М.: Наука, 1990. - 422 с.
2. В.И. Арнольд. Математические методы классической механики. М. Наука. 1976, Эдиториал УРСС, 2000.
3. R.D. Levin, R.B. Bernshtein // *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity.* - Oxford University Press, 1987.
4. S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eiring//*The Theory of Rate Processes.* McGraw-Hill, 1941.
5. D. Babikov , В.К. Kendrick, R.B. Walker, R. Schinke, R.T Pack Quantum origin of an anomalous isotope effect in ozone formation// *Chem. Phys. Lett.*, 372 686–691 (2003)
6. G. Halósz, A. Vibok, A.M. Mebel, M, Baer. A survey of ab initio conical intersections for the H + H₂ system.// *J. Chem. Phys.*, 118 (7) 3052-3065 (2003).
7. I.B. Bersuker. Modern Aspects of the Jahn-Teller Effect: Theory and Applications To Molecular Problems.// *Chem. Rev.*, 101, 1067-1114 (2001)

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

- Мел и доска.
- Дополнительные материалы по просьбе аспирантов – копии требуемых разделов редких изданий.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО, принятым в ФГБУН Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), с учётом рекомендаций ОПОП ВО по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь).

Автор:

доцент, д.х.н. Сорокин Николай Иванович

Программа одобрена на заседании Ученого совета "19" сентября 2014 г.