

УДК 541.121/123

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

*С. Беран, П. Чарски, П. Гобза, И. Панцирж, Р. Полак,
З. Сланина, Р. Заградник*

Критический обзор современного состояния теории химической реакционной способности, основанной на методах квантовой химии и статистической термодинамики. Рассмотрены реакции в газовой фазе и в растворах. Проведен анализ статистической и динамической теории скоростей реакций. Кратко обсуждены каталитические реакции.

Библиография — 272 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1905
II. Общие проблемы теории химической реакционной способности	1906
1. Стационарные точки поверхностей потенциальной энергии	1906
2. Энергия в методе Хартри-Фока и точная (нерелятивистская) энергия; проблема учета энергии корреляции	1908
3. Расчет термодинамических функций в статистической термодинамике	1911
III. Равновесие и кинетика реакций	1913
1. Классификация химических реакций	1913
2. Равновесие в газовой фазе	1913
3. Кинетика реакций в газовой фазе	1915
4. Равновесие в растворах: энергия сольватации	1920
5. Кинетика реакций в растворах	1923
6. Каталитические реакции	1924

I. ВВЕДЕНИЕ

Расчет констант равновесия и скорости, основанный на методах квантовой химии и статистической термодинамики — одна из важных проблем теоретической химии и, следовательно, имеет большое значение не только для развития химии, но и для разнообразных практических ее приложений.

Для решения многих задач экспериментальной химии достаточно знать относительные величины констант равновесия и скорости в рядах структурно родственных соединений. Тем не менее для современной теоретической химии представляет большой интерес абсолютные значения этих величин при разных условиях протекания реакций. Хотя такая проблема принципиально давно уже решена, применение теории

к конкретным задачам наталкивается на значительные трудности. В теории реакционной способности существует много проблем, для решения которых требуются новые идеи. Не всегда эти идеи должны быть совершенно новыми; в некоторых случаях модификация старых методов может привести к значительному прогрессу. В качестве примера можно привести теорию столкновений (в химических реакциях), развитие которой привело в течение последних 15 лет к возникновению современной динамической теории реакционной способности.

Элементарная квантовохимическая теория реакционной способности, сводившаяся главным образом к построению корреляционных зависимостей для экспериментальных данных, достигла наибольшего развития в 50-х годах¹⁻⁸, а в 60-х годах была в основном завершена⁴. Однако эта теория и в настоящее время полезна для химиков. В 70-х годах развитие статической теории реакционной способности происходит в следующих направлениях⁹: а) расчеты абсолютных значений констант равновесия и скорости; б) исследование строения поверхностей потенциальной энергии реагирующих частиц; в) расчеты энергий сольватации (что весьма важно, так как 95% химических реакций протекают в растворах).

Во второй половине 60-х годов большие усилия были направлены на изучение и развитие принципа сохранения орбитальной симметрии⁹, нашедшего огромный отклик в органической, а затем и в неорганической химии. В этом направлении были получены важные результаты, позволяющие качественно оценить относительные величины активационных барьеров, а следовательно, и возможность протекания некоторого типа реакций.

В первой части данного обзора обсуждены проблемы, являющиеся в настоящее время общими для всей теории химической реакционной способности. Во второй части рассмотрены некоторые теоретические исследования в области реакционной способности. Мы стремились полностью охватить те работы, в которых были рассчитаны абсолютные величины констант равновесия или скорости. Таких работ было до сих пор опубликовано очень мало. Ввиду количественной направленности этой статьи, в ней почти не рассматриваются методы качественного исследования кинетики реакции. Исключение составляют адиабатические реакции, протекающие в основном электронном состоянии. Основное внимание уделяется теории равновесия и кинетике реакций, а также различным типам взаимодействий между реагентами. В обзор включены также некоторые каталитические реакции.

II. ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

1. Стационарные точки поверхностей потенциальной энергии

Точки на поверхности потенциальной энергии, в которых первые производные по координатам всех атомов равны нулю, называются стационарными¹⁰. В теории химической реакционной способности стационарные точки имеют особое значение. Для дальнейшего целесообразно разбить их на три группы, учитывая свойства матрицы вторых производных энергии по координатам, т. е. матрицы силовых постоянных. Если все собственные значения этой матрицы положительны, то точка является локальным минимумом и соответствует устойчивой конформации молекулы. Если только одно собственное значение матрицы силовых постоянных отрицательно, то точка называется седловой и со-

ответствует активированному комплексу в смысле теории абсолютных скоростей реакции (см. гл. III). Если более чем одно собственное значение матрицы силовых постоянных отрицательно, то соответствующая стационарная точка для теории химической реакционной способности не представляет никакого интереса. Для описания равновесий необходимо рассмотреть только точки первого типа, для описания кинетики процессов должны быть известны точки первого и второго типов. Нахождение этих точек недавно представляло большие трудности, которые для молекул с пятью и более атомами были практически непреодолимы.

Развитие вычислительной техники и методов оптимизации в последние годы привело к разработке новых алгоритмов для нахождения локальных минимумов. Малоэффективный метод последовательной оптимизации координат¹⁰ был заменен более эффективными методами¹¹⁻²⁵. Скорость сходимости расчета зависит от того, какие характеристики энергии используются при определении стационарных точек. Методы, основанные только на значениях энергии, в частности, симплексный метод^{14, 15}, требуют много машинного времени; с другой стороны, методы, основанные на использовании вторых производных (энергии по координатам), тоже малоэффективны, так как значения вторых производных рассчитываются численно по значениям первых производных, что значительно увеличивает время вычислений^{11-13, 20, 26}.

Наиболее эффективны методы, основанные на использовании только первых производных энергии. Самый простой из них, линейно сходящийся метод наискорейшего спуска, менее эффективен²⁰, чем квадратично сходящиеся методы переменной метрики. Алгоритм Флетчера — Повелла²⁷ использовался в работах^{21, 26}, а алгоритмы Бройдена²⁸, Гольдфарба²⁹ и Хошина³⁰ в работе²⁶. Наиболее эффективным оказался метод Муртага и Сарджента³¹, применявшийся в работах^{16, 19, 23, 26}. В результате выполнения оптимизации геометрии и процедуры ССП в одном итерационном цикле в приближениях ППДП/2, ЧПДП и МЧПДП/2 было достигнуто значительное сокращение времени, необходимого для полной оптимизации геометрии¹⁹.

Во всех случаях при определении стационарных точек поверхности потенциальной энергии исходят из некоторого начального приближения. Выбор такого приближения не представляет затруднений для нахождения локальных минимумов, так как о структуре молекулы в этом случае обычно имеется достаточно полная информация. В случае седловых точек положение более сложное (о методе нахождения этих точек см. в гл. III). Кроме того, при определении седловых точек в общем случае нельзя воспользоваться методами, основанными на использовании только значений энергии или ее первых производных. Градиентные методы применимы только для симметричных молекул, и то лишь тогда, когда собственный вектор, принадлежащий отрицательному собственному значению, удовлетворяет определенным условиям симметрии¹⁶. Расчет матрицы вторых производных энергии, усложняющий работу при нахождении стационарных точек, в случае седловых точек необходим: анализ собственных значений матрицы силовых постоянных является единственным способом для определения типа стационарной точки, к тому же собственные векторы дают нам информацию о направлении координаты реакции (подробнее см.^{26, 32}). К сожалению, время, необходимое для оптимизации геометрии при использовании матрицы силовых постоянных, получаемой полуэмпирическими методами типа ППДП, более чем в десять раз превышает время, которое требуется для решения этой задачи методом переменной метрики²⁶.

2. Энергия в методе Хартри — Фока и точная (нерелятивистская) энергия: проблема учета энергии корреляции

Большинство квантовохимических расчетов проводится в приближении ССП. Поэтому важно знать, в какой степени методы ССП пригодны для изучения химической реакционной способности. С этой целью ниже рассмотрены качественные результаты, полученные в этом направлении, в основном неэмпирическими методами.

Один из недостатков метода ССП состоит в том, что плотность вероятности (совместного распределения координат) двух электронов равна в этом приближении произведению одноэлектронных функций. Это означает, что движение электронов рассматривается как происходящее независимо, и, следовательно, не учитывается корреляция электронов. Разность между энергией, полученной в результате точного решения, и энергией решения ССП называют корреляционной энергией. Под энергией точного решения понимают наименьшую нерелятивистскую энергию в приближении Борна — Оппенгеймера, под энергией решения ССП — наименьшую энергию, возможную, в рамках метода ССП.

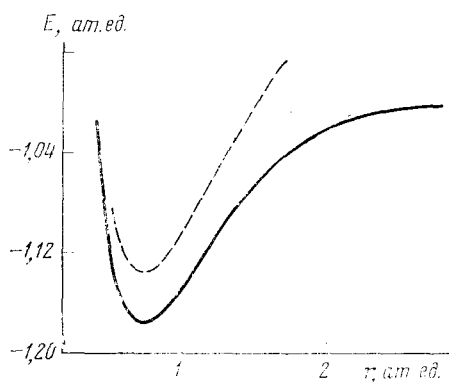


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии ³³ (в ат. ед.) для молекулы Н₂. Сплошная линия — точное решение, пунктирная линия — приближение ССП

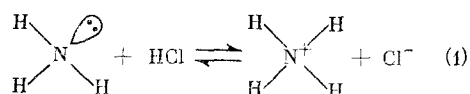
диссоциацию ³³, если учесть взаимодействие основного состояния с дважды возбужденным состоянием $(1\sigma_u)^2$. В случае же молекул С₂ и N₂ для правильного описания диссоциации нужно использовать 4 и 10 конфигураций ³⁴ соответственно. Поэтому, решение задачи такого типа следует проводить методом конфигурационного взаимодействия или каким-либо другим методом, учитывающим корреляционную энергию. Такие же недостатки метода ССП проявляются и при изучении активированных комплексов.

В общем случае применение приближения ССП для построения энергетических поверхностей с «химической точностью» довольно ограничено. Существует, однако, тип реакций, для которых приближение ССП представляется удовлетворительным ³⁵. Речь идет об экзотермических реакциях, которым, согласно Поляни ³⁶, соответствуют поверхности потенциальной энергии без каких-либо барьеров и энергии активации. Таким образом, проблема активированного комплекса в этом случае отпадает. Кроме того, для ион-молекулярных реакций вида $\text{Li}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{LiH}$ структура поверхности потенциальной энергии определяется главным образом взаимодействиями ион-квадруполь и ион-индуцированный диполь, которые хорошо могут быть учтены в приближении ССП ³⁷.

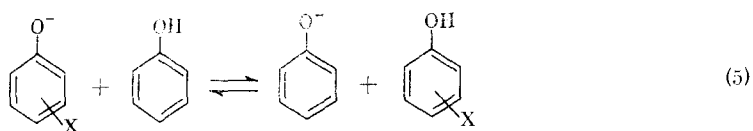
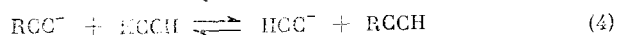
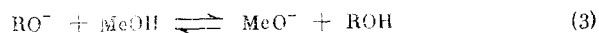
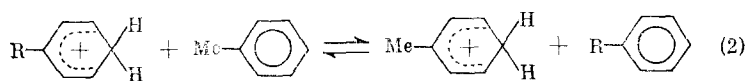
В случае химических равновесий можно ограничиться изучением достаточно малых окрестностей минимумов энергетических поверхностей. Эмпирически установлено ^{38, 39}, что энтальпия реакции мало зависит от

корреляционной энергии, если все реагенты представляют собой системы с замкнутыми электронными оболочками. Однако энтальпии реакций не определяются с такой точностью, которая давала бы возможность проводить надежные статистическо-термодинамические расчеты констант равновесия. Отметим, что для сохранения корреляционной энергии в реакции должны выполняться определенные условия⁴⁰, а именно: а) число электронных пар* не должно меняться, б) должно приблизительно сохраняться также относительное расположение соседних электронных пар**.

В реакциях, в которых участвуют молекулы с замкнутыми электронными оболочками, часто выполняется первое условие, но реже — второе. Другими словами, для сохранения корреляционной энергии важны не только внутривалентные взаимодействия (внутривалентная корреляционная энергия), но и междупарные взаимодействия (междупарная корреляционная энергия). Почти школьным примером реакции, где оба этих условия выполнены, является следующая реакция⁴²:



Сохранения корреляционной энергии следует ожидать и в так называемых изодесмических реакциях. Этот термин введен Поплом и др.⁴³ для реакций, в которых сохраняется число связей определенного формального типа, однако изменяется взаимное расположение связей. Условие а) для этих реакций выполнено всегда. Степень выполнения условия б) может быть различной; например, достаточно хорошо это условие выполнено в следующих случаях^{44, 45}:



Часто энтальпию реакции можно определить косвенным путем; например, для реакции



не выполнены ни одно из приведенных выше условий. Однако, учитывая, что NaCl является ионным соединением, можно в приближении ССП изучить процесс

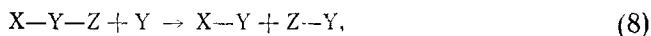


для которого выполнены оба условия. Так как корреляционные энергии Na, Cl, $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ хорошо известны, то этим путем⁴⁶ можно найти точ-

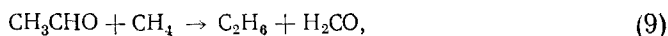
* Ввиду простоты дальнейшего обсуждения мы не приводим точного определения электронной пары.

** Например, при внутреннем вращении в этане. В этом случае кривые потенциальной энергии, найденные методами ССП и ВК, очень похожи⁴¹.

ное значение энтальпии реакции (6). Аналогично с помощью термохимических циклов исследуют так называемые реакции *bond separation* (реакции разделения связей)⁴³. Это изодесмические процессы типа



как, например,



которые сами по себе не представляют интереса, но с их помощью можно получить полезные результаты.

Описание методов прямого расчета корреляционной энергии выходит за пределы этой статьи. Поэтому мы ограничимся только краткими замечаниями. Прежде всего укажем наиболее простой способ⁴⁷, при котором каждой связи сопоставляется постоянное эмпирическое значение, энергии корреляции и полная корреляционная энергия вычисляется как сумма отдельных вкладов (подобно тому, как в химии эмпирически оцениваются дипольные моменты, теплоты образования и т. п.). Мы полагаем, что этот метод вряд ли может давать достаточно точные значения корреляционной энергии, так как он не учитывает внутрипарного взаимодействия. Из полуэмпирических методов следует отметить метод, основанный на многоэлектронной теории Синаноглу⁵⁰, в котором учитывается эффективная парная корреляционная энергия (метод ЭПКЭ^{48, 49}), и метод, предложенный Ли и Клементи⁵¹, в котором используется формула Вигнера⁵². Опубликованные результаты пока не позволяют обсудить более широко возможности этих методов. Из результатов, полученных нами⁵³ для комплекса $(H_2)_2$, следует, что метод ЭПКЭ может дать полезную информацию для описания ван-дер-ваальсового взаимодействия. Преимуществом обоих упомянутых методов является относительная простота, а недостатком — неправильное описание в большинстве случаев пределов диссоциации.

Существует много вариантов неэмпирических методов. Однако в некоторых из них учитывается только внутрипарная корреляционная энергия (расчеты, основанные на теории геминалей), или же переоценивается роль корреляционной энергии, причем обычно бывает трудно оценить погрешность (приближение независимых электронных пар, НЭП⁴⁰); другие же методы требуют много машинного времени (методы ВК ССП) с учетом большого числа конфигураций. Поэтому обычно применяют модифицированное приближение НЭП^{54, 55} или простые варианты метода конфигурационного взаимодействия^{56, 57}.

В заключение этого раздела остановимся кратко на полуэмпирических расчетах ССП типа ППДП и ЧПДП. Среди тех, кто пользуется этими методами, распространено мнение, что корреляционные эффекты могут быть учтены с помощью эмпирических параметров и что, следовательно, нет необходимости заботиться об оценке корреляционной энергии. Действительно, эмпирические параметры подбираются так, чтобы для равновесной геометрии была воспроизведена энергия связи молекулы. Однако эти полуэмпирические методы базируются на неэмпирических вариантах ССП и, следовательно, должны иметь все слабые стороны этого приближения, как, например, неправильное описание диссоциационных пределов. Мы, однако, полагаем, что изучение энергетических поверхностей полуэмпирическими методами имеет смысл и что нужно проводить исследования в этом направлении, так как эти поверхности могут дать, по крайней мере, полезную «полуколичественную» информацию.

3. Расчет термодинамических функций в статистической термодинамике

Основу количественной оценки констант равновесия и скорости химических реакций составляет статистическая термодинамика. Для абсолютного большинства процессов, протекающих в газовой фазе при температурах, не превышающих 1000 К, в которых участвуют нормальные молекулы, радикалы или ионы (в отличие от комплексов Ван-дер-Ваальса), константы равновесия (скорости) определяются в основном значением ΔH_0^0 (ΔH_0^\ddagger). Расчет изменения энтальпии является, конечно, квантовохимической задачей. Поэтому проблема улучшения приближения жесткий ротатор — гармонический осциллятор (ЖР—ГО) не является первостепенной задачей, хотя с физической точки зрения это — грубая аппроксимация. Таким образом, главной и очень трудной задачей является расчет изменений энтальпии методами квантовой химии. Определяемая при этом величина соответствует 0° К и не учитывает нулевую колебательную энергию.

Расчет колебательной статистической суммы (поскольку мы не хотим пользоваться экспериментальными данными) может быть проведен методами, разработанными Вильсоном и др.⁵⁸ и Ельяшевичем⁵⁹; при этом, конечно, определяется и нулевая энергия. По полным статистическим суммам можно рассчитать значения термодинамических функций при любой температуре. Соотношения между термодинамическими функциями и статистическими суммами и способы вычисления статистических сумм на основе спектроскопических данных описаны в учебниках и монографиях^{60–63}. В общем случае значительный вклад в полные статистические суммы вносят поступательные, вращательные и, в ряде случаев, колебательные статистические суммы. Из анализа структуры колебательной статистической суммы видно, что с увеличением температуры и уменьшением частоты нормальных колебаний величина вклада от колебательной статистической суммы возрастает. При температурах, не превышающих 1000 К, для систем, в которых отсутствуют колебательные состояния с волновыми числами, меньшими 100 см⁻¹, вклад колебательной статистической суммы незначителен. Это — благоприятное обстоятельство, так как чисто теоретический расчет частот нормальных колебаний не только трудоемок и требует высокой квалификации, но к тому же сопровождается весьма значительными погрешностями.

Из анализа литературы следует, что если пользоваться экспериментальными значениями ΔH_0^0 , то расчет, основанный на спектроскопических данных и статистических суммах, в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор приводит к весьма надежным константам равновесия; погрешность часто не превышает $\pm 10\%$. В работе⁶⁴ приводятся результаты расчетов для 33 реакций как в газовой фазе, так и для реакций твердых тел с газами. В работах^{65, 66} исследована погрешность, с которой определяется $\lg K_p$ при использовании результатов теоретических расчетов статистических сумм, основанных на полумпирических методах (ППДП/2, ЧПДП, МЧПДП/2). В то время как погрешность, вносимая вращательной суммой, не зависит от температуры, погрешность, обусловленная колебательной суммой, возрастает с повышением температуры (на 2—3 порядка при переходе от 100 к 2000 К).

В общем случае, учитывая результаты наиболее надежных современных расчетов ΔH_0^0 (ΔH_0^\ddagger), следует сделать вывод о том, что вычисленные значения вращательных и колебательных статистических сумм

(основанные на полуэмпирических квантовохимических методах) удовлетворительны. Тем не менее целесообразно обсудить возможности некоторых приближений, более совершенных, чем приближение ЖР—ГО⁶⁷.

Статистическая термодинамика располагает общими формулами для расчета статистических сумм в приближении нежесткого ротатора и ангармонического осциллятора⁶⁸ НР—АНО. Однако только для небольшого числа молекул вращательно-колебательные спектры изучены в такой степени, которая необходима для приближения (НР—АНО). Тем не менее на примере этой группы молекул можно сделать определенные выводы о соотношениях между термодинамическими функциями, вычисленными в обоих приближениях. Например, для энтропии воды при 1000 К Годнев⁶⁹ приводит следующие данные: приближение ЖР—ГО $S^0_{1000} = 55,52$, приближение НР—АНО — $S^0_{1000} = 55,598$ в кал·моль⁻¹·град⁻¹. Расчеты показывают, что учет ангармоничности и нежесткости молекулы вносит малые поправки в величину логарифма константы равновесия^{65, 70}.

В настоящее время для большинства молекул расчеты термодинамических функций, основанные на экспериментальных данных или на методах квантовой химии, практически возможны лишь в приближении ЖР—ГО. Сопоставление результатов расчетов, проведенных в приближениях ЖР—ГО и НР—АНО, свидетельствуют о том, что приближение ЖР—ГО, по крайней мере для жестких молекул, вполне приемлемо.

Весьма привлекательной была бы возможность определить молекулярные данные, входящие в статистические суммы из анализа поверхностей потенциальной энергии. Однако результатами квантовохимических расчетов для решения задач молекулярной спектроскопии воспользоваться не очень просто. Для построения вращательно-колебательного гамильтониана наиболее удобным было бы аналитическое выражение, описывающее поверхность потенциальной энергии. Однако даже, если эту задачу решить, то найти в общем виде аналитическое решение соответствующей проблемы собственных значений нельзя, что делает невозможным точный расчет статистических сумм. За исключением простейших систем энергетические поверхности в настоящее время нельзя представить в аналитической форме.

Методами квантовой химии можно найти первые производные полной энергии, что позволяет производить приближенный расчет вторых производных в стационарных точках (см. гл. II). Если, однако, мы хотим учесть при расчете термодинамических функций хотя бы частично ангармоничность и вращательно-колебательное взаимодействие, то для этого необходимо найти значения производных третьего и четвертого порядков. За исключением двухатомных молекул, возможности современной квантовой химии для решения этой задачи весьма ограничены⁶⁷. По крайней мере частично выход из этого положения был предложен Симонсом и др.⁷¹, которые ввели новый тип ангармонического потенциала. Результаты, полученные в настоящее время, указывают на возможность учесть ангармоничность и нежесткость без существенного усложнения квантовохимических расчетов по сравнению с гармоническим приближением.

В заключение отметим еще раз, что погрешности, вносимые в константу равновесия K_p при расчете энтропийного члена в приближении ЖР—ГО, в настоящее время значительно меньше, чем погрешности, с которыми вычисляется ΔH^0 . Поэтому следует обратить особое внимание на разработку надежных методов оценки энтальпийного члена.

III. РАВНОВЕСИЯ И КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ

1. Классификация химических реакций

Не только с формальной точки зрения, но и по физическим соображениям, целесообразно разделить реагирующие системы на две группы: на равновесные и кинетические. Более детальная классификация химических процессов может быть проведена в соответствии с агрегатными состояниями, в которых находятся реагирующие вещества и продукты реакции. Существуют три типа гомогенных процессов: реакции в газовой (1), жидкой (2) и твердой (3) фазах. Кроме того, реакции могут протекать и гетерогенно, т. е. на границе раздела фаз: жидкости и газа (4), жидкости и твердого тела (5), газа и твердого тела (6).

Далее рассматриваются главным образом гомогенные реакции, протекающие в газовой и жидкой фазах, а процессы четвертого и шестого типов обсуждены кратко.

2. Равновесие в газовой фазе

Расчеты констант равновесия реакций в газах имеют большое значение для развития теории реакционной способности. Квантовохимический анализ равновесий в газовой фазе облегчается двумя обстоятельствами: во-первых, эти процессы могут быть достаточно хорошо изучены методами химической термодинамики, во-вторых, промежуточные результаты квантовохимических расчетов для многих реакций можно сопоставить с экспериментальными данными (молекулярной геометрией, частотами нормальных колебаний, электронными спектрами, барьерами внутренних вращений, теплотами образования и энтальпиями реакций).

Хотя принципиальная схема расчета K_p в газовой фазе ясна, применение ее к проблемам химической реакционной способности пока еще весьма ограничено. Отметим ряд работ⁷²⁻⁸³, в которых проводилось исследование некоторых газовых равновесий на основании теоретических расчетов K_p с различными потенциальными функциями (как с эмпирическими, так и с найденными из решения уравнения Шредингера). За исключением двухатомных молекул, во всех этих работах используются статистические суммы в приближении ЖР—ГО (см. раздел II.3).

При определении констант равновесия теоретическими методами энтальпия реакции представляет собой наиболее сложную характеристику для расчета. Вращательные и колебательные статистические суммы мало влияют на точность расчета K_p . Можно показать, что погрешность в 3 ккал/моль⁻¹, допущенная при определении энтальпии при низких температурах, приводит к погрешности в константе равновесия, на два порядка большей. Следует отметить, что существующие в настоящее время варианты методов МО вряд ли могут давать значения энтальпии хотя бы с такой (конечно, недостаточной) точностью — ± 3 ккал/моль. В 1970 г. большие надежды возлагались на полуэмпирический метод МЧПДП/2. Однако оказалось, что и этот метод в общем случае не дает возможности вычислять ΔH_f^0 с нужной точностью⁸⁴.

Тем не менее существует множество реакций, для которых в приближении НДП можно произвести достаточно точные расчеты констант равновесия. Такие расчеты можно непосредственно выполнить только методом МЧПДП/2, так как методы ППДП/2 и ЧПДП требуют модификации⁸⁵. (См., например, работы^{81, 83} о димеризациях радикалов CH_3 , NH_2 , HCO и NF_2 .) Во многих случаях погрешность определения энталь-

пии реакции так велика, что делает невозможной надежную оценку констант равновесия полуэмпирическими методами. В настоящее время мы не располагаем полуэмпирическим методом, который был бы достаточно общим и давал бы возможность с требуемой точностью находить энтальпии реакций. Недавно опубликованный метод⁸⁵ МЧПДП/З пока еще не был обстоятельно проверен.

Отметим некоторые положительные результаты, которые были получены с помощью полуэмпирических методов. Димеризация NF_2 представляет собой равновесие, проходящее с изомеризацией реагента; это обстоятельство встречается довольно часто, однако обычно на него не обращают внимания. Известно, что тетрафторгидразин существует в *транс*- и *гош*-формах

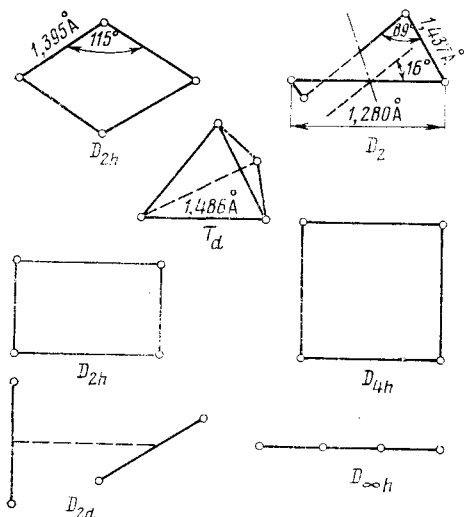


Рис. 2. Конфигурации ядер молекулы C_4 , соответствующие стационарным точкам, расположенным на ее энергетической поверхности.

Для конфигураций, в которых энергия минимальна, указаны их группы симметрии и геометрические параметры

$2\text{NF}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{F}_4$ вычислялись по формулам (12)–(14), в которых индекс « i » относится к реакциям (10) и (11)^{88, 89}

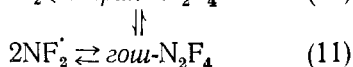
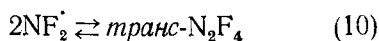
$$K_p = \sum_{i=1}^n K_p^i, \quad (12)$$

$$\Delta H^0 = \sum_{i=1}^n \frac{K_p^i}{K_p} \Delta H_i^0, \quad (13)$$

$$\Delta S^0 = \sum_{i=1}^n \frac{K_p^i}{K_p} \left(\Delta S_i^0 + R \ln \frac{K_p}{K_p^i} \right). \quad (14)$$

Найденные величины достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным.

С теоретической и экспериментальной точек зрения представляет интерес изучение углеродных систем C_n в парах над графитом. Только для C_2 и C_3 геометрия определена экспериментально; при $n > 3$ вначале предполагалось линейное расположение атомов углерода⁷³, и для этих систем были рассчитаны простым методом МО значения ΔH^0 (до C_{17}).



Значения ΔH^0 реакций (10) и (11) получены⁸³ методом ППДП с модифицированными значениями параметров, для чего был использован ряд соединений N, F, экспериментальные характеристики которых известны. Оптимизированные молекулярные геометрии и вычисленные частоты нормальных колебаний использовались при расчете ΔH^0 , ΔS^0 и констант равновесия реакций (10), (11). При расчете энтропийного члена учитывалось существование двух оптических изомеров⁸⁶ *гош*-формы N_2F_4 . Значения (ΔH^0 , ΔS^0 и K_p) равновесия

Позже теоретически было установлено, что циклы более стабильны, чем линейные формы^{90, 91}. Однако исследование поверхностей потенциальной энергии нескольких таких систем показало, что S_n в стационарных точках имеют более сложное геометрическое строение. Для иллюстрации на рис. 2 приведена геометрия синглетного основного состояния S_4 в различных стационарных точках поверхности. Из семи стационарных точек три являются минимумами; линейной форме соответствует седловая точка. Термодинамические характеристики реакции $4C(\text{графит}) \rightleftharpoons S_4(g)$ приведены в работах^{74, 92}.

В заключение этого раздела отметим статью⁶⁶, в которой систематически исследована применимость методов ППДП/2, ЧПДП, МЧПДП/2 для расчета энтропийного члена равновесий. В этой работе показано, что замена экспериментальных молекулярных данных величинами, определенными методами статистической термодинамики, вносит в величину $\lg K_p$ (при температурах, меньших чем 1000 К) погрешность, не превышающую 0,5%. Это обстоятельство позволяет оптимистически оценивать возможности полуэмпирических методов при расчете K_p в газовой фазе.

3. Кинетика реакций в газовой фазе

а) Статическое приближение

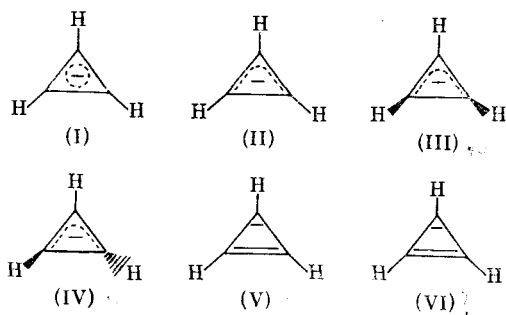
Статические методы исследования химической реакционной способности основаны на теории абсолютных скоростей реакции, сформулированной Эйрингом уже в тридцатых годах этого столетия. В отличие от «динамических» методов здесь предполагается, что скорость реагирующих частиц столь мала, что в течение реакции может произойти перенос энергии между отдельными степенями свободы. Траектория реакции, и следовательно, зависимость геометрии реагирующих частиц от времени, измеряемом от начала реакции, заменена координатой реакции, определяемой как «энергетически наиболее выгодный» путь, которым можно прийти от исходных веществ к продуктам реакции в результате непрерывного изменения геометрии молекул. Переход от траектории реакции к координате реакции весьма знаменателен. Положение точки на траектории реакции зависит от начальных условий: от геометрии и от момента количества движения реагирующих веществ. Так как эти величины обычно неизвестны (точнее говоря, их следует рассматривать как случайные величины), то при расчете динамическими методами необходимо произвести большое количество расчетов при различных начальных условиях и статистически обработать эти результаты. Координата реакции не зависит от выбора начального состояния системы и, как правило, для данной реакции можно построить только одну координату реакции. Применение статических методов, таким образом, приводит к значительной экономии вычислений. При этом необходимо, однако, учитывать предположение о достаточно медленном протекании реакции. Оценим с этой точки зрения, в какой степени статическое или динамическое приближения соответствуют характеру изучаемой проблемы.

Как уже было отмечено, описание механизма реакции статическими методами не зависит от начальных условий (от взаимного расположения атомов и от момента количества движения). К тому же, если пренебречь некоторыми чисто квантовохимическими эффектами, как, например, туннельным эффектом, то для расчета константы скорости достаточно знать только свойства реагирующих веществ и системы, расположенной на координате реакции и обладающей наибольшей энер-

гией. Эта система называется активированным комплексом; разность энергии этого комплекса и энергии исходных молекул называется энергией активации. Если ограничиться только качественными или сравнительными выводами, то можно оценить реакционную способность молекул, исследуя свойства исходных веществ. Это можно сделать методами, использующими теорию индексов реакционной способности^{7, 93-94}, теорию граничных орбиталей^{4, 96} и целым рядом методов, основанных на теории возмущений^{95, 97-101}. Наконец, можно производить качественные оценки характера протекания реакции без каких-либо вычислений только на основании соображений симметрии, как, например, это делается в простом варианте теории Вудворда — ХOFFмана^{9, 102}. Все эти методы относятся к группе статических методов. Однако мы будем рассматривать главным образом те методы, на основании которых можно (по крайней мере, в принципе) проводить точные расчеты констант скоростей. Эти методы базируются непосредственно на теории абсолютных скоростей реакции.

В то время как мы располагаем часто точными данными о структуре молекул реагирующих веществ, о структуре активированного комплекса у нас нет почти никакой информации. Поэтому определение геометрии активированного комплекса или всех возможных активированных комплексов в том случае, когда данная реакция может протекать по нескольким механизмам, является основной проблемой теории абсолютных скоростей реакции. В случае мономолекулярных реакций для симметричных молекул исследование активированных комплексов сводится к анализу стационарных точек поверхностей потенциальной энергии. Этот анализ можно провести с помощью программ автоматической оптимизации геометрии (см. гл. II).

Рассмотрим в качестве примера расчет возможных структур возбужденного синглетного состояния циклопропенил-аниона¹⁰³. В этом случае с помощью программы оптимизации геометрии были найдены наряду с полностью симметричной структурой (I) еще структуры (II) — (VI) с более низкой симметрией. Система (VI) представляет собой устойчивый изомер; структуры (III) — (V) являются активированными комплексами. Структуры (I) и (II) не являются ни устойчивыми изомерами, ни активированными комплексами.



Аналогичная задача рассматривалась в работах Дьюара и др.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ и Мак-Ивера и Коморницкого¹⁰⁷; однако в этих статьях не проводился анализ характера стационарных точек. Если имеется по крайней мере качественная информация о строении активированного комплекса, то правильную структуру активированного комплекса можно получить в результате оптимизации геометрии¹⁰⁸.

В большинстве случаев, конечно, нет никакой надежной информации о структуре активированного комплекса. Если же мы исходим из какой-то определенной структуры, то всегда остается возможность того, что существует еще другой активированный комплекс, которому может соответствовать меньшая энергия активации. В общем случае строгий анализ энергии как функции всех внутренних координат молекулы практически неосуществим. Заметим, что для полного описания одной из простейших реакций вида $AB + C \rightleftharpoons A + BC$, в которой участвуют только три частицы, следует учитывать три внутренних координаты, поэтому в этом случае нужно исследовать поверхность в четырехмерном пространстве. Задачу часто можно упростить, предположив, что в течение реакции изменяется только одна или две внутренние координаты молекулы (длины связей, валентные углы или углы кручения), тогда как все остальные координаты остаются постоянными. Такой способ применяется во многих работах см., например¹⁰⁹⁻¹¹⁸.

Изложенный метод имеет два существенных недостатка. Во-первых, предполагается, что в течение реакции изменяется только небольшое число координат. Это предположение на практике никогда не бывает полностью выполнено; при этом возникает погрешность, которую невозможно оценить, даже приблизительно. Кроме того, для многих реакций нельзя описать механизм, рассматривая изменения только двух координат. Во-вторых, выделяя некоторые координаты, мы вводим в расчет субъективный фактор; этим мы в сущности априори предполагаем определенный механизм реакции, который не обязательно является правильным.

Первый из недостатков был устранен вскоре после разработки методов автоматической оптимизации геометрии. При применении этих методов учитывается то, что активированным комплексам соответствуют точки, расположенные на координатах реакции; при этом исходят из предположения, что система в течение реакции нестабильна по отношению к одной из внутренних координат, так называемой критической, в качестве которой может служить, например, длина связи в случае реакции присоединения или диссоциации, валентный угол при реакциях изомеризации или угол кручения при исследовании барьеров вращения. Затем производится ряд расчетов, при которых критическая координата изменяется с некоторым шагом, а остальные координаты оптимизируются.

Этот прием был использован в работах Дьюара¹¹⁴⁻¹¹⁶ и Мак-Ивера и Коморницкого¹¹⁷. Изложенный метод, несомненно, более удобен, чем методы, упомянутые ранее, так как при этом многомерная проблема сводится к одномерной, к тому же речь идет, по существу, о моделировании наиболее выгодного пути реакции. Однако определенная таким образом координата прямой реакции обычно отличается от координаты обратной реакции и ни одна из них не проходит через точку, соответствующую активированному комплексу¹¹⁷. Этот «химический гистерезис» находится, конечно, в противоречии с экспериментом. Более существенным недостатком является произвол при выборе критической координаты. В большинстве случаев этот выбор основан на интуиции, а при неудачном выборе критической координаты химический гистерезис может значительно возрасти. К тому же многие реакции нельзя удовлетворительно описать в терминах одной критической координаты.

Эти недостатки устранены в работе³², где автор исходил из классического представления о том, что координата реакции описывается точкой, которая меняется вдоль пути, проходящего в одной из ложбин поверхности потенциальной энергии. Метод расчета аналогичен мето-

ду, в котором используется критическая координата. Координата реакции аппроксимируется последовательно рядом точек x_k . Предполагается вначале, что эти точки равно удалены друг от друга. Первое приближение $(\mu+1)$ -й точки $x_{\mu+1}'$ определяется по μ -й точке и по направлению градиента. Затем положение $(\mu+1)$ -й точки уточняется таким образом, чтобы были выполнены условия, сформулированные в работе ³². Если c_{ik} — i -тая компонента k -того собственного вектора, E_k — k -тое собственное значение матрицы силовых постоянных, g_j' — j -тая компонента градиента в μ -той точке, n — номер собственного вектора, параллельного градиенту, то поправка к i -той координате точки $x_{\mu+1}'$, r_i определяется по формуле:

$$r_i = - \sum_{k \neq n} E_k^{-1} c_{ik} S_k, \quad (15)$$

где $S_k = \sum_j c_{jk} g_j'$. Этот метод дает возможность в принципе рассчитать все координаты реакции и получать все активированные комплексы; метод не имеет химического гистерезиса.

б) Динамическое приближение.

Химические реакции являются итогом целого ряда элементарных процессов, протекающих между атомами и молекулами, в результате которых молекулы реагентов некоторое время взаимодействуют друг с другом, образуя так называемые «комплексы соударения», активированные комплексы или переходные состояния. Если время жизни такой системы достаточно велико ($\tau > 10^{-12}$ сек), то в результате взаимодействия частиц может произойти обмен энергией между отдельными степенями свободы. В таком случае дальнейшее течение элементарной реакции зависит главным образом от свойств «комплекса соударения» и процесс можно описать в рамках теории абсолютных скоростей реакции. В тех случаях, когда $\tau < 10^{-12}$ сек, течение элементарного процесса зависит от начального состояния системы и для его описания нужно применять нестационарные методы. Можно ожидать, что «комплексы соударения» с большим временем жизни более вероятны для систем с большим числом степеней свободы, чем для систем с небольшим числом степеней свободы.

Исследование динамики элементарных химических реакций почти всегда основано на приближении Борна — Оппенгеймера. Поэтому эта задача по существу распадается на две независимых проблемы: а) решение электронного уравнения Шредингера и определение функций потенциальной энергии, зависящих от координат ядер; б) определение динамического поведения ядер в известном потенциальном поле.

Решение первой проблемы относится к области квантовой химии. При расчете поверхностей потенциальной энергии возникает ряд специфических проблем. Расчет должен быть выполнен с достаточной точностью, причем поверхность потенциальной энергии должна количественно правильно описывать все возможные способы диссоциации системы, а для этого нужно, чтобы полная энергия системы была достаточно хорошо определена при всех межъядерных расстояниях.

В настоящее время расчеты типа *ab initio* с нужной точностью могут быть проведены только для относительно небольших систем ¹¹⁸ (где число электронов не превышает 40), причем достаточно хорошо поверхности (потенциальной энергии для основного состояния или для наиболее важных нижних электронных возбужденных состояний) найдены лишь для нескольких простейших систем ^{119–127}. Проблема постро-

ения модельных потенциалов, задаваемых в аналитической форме, в настоящее время уделяется большое внимание¹²⁹⁻¹³³.

Для сложных систем расчет энергетических поверхностей возможен только полуэмпирическими или эмпирическими методами. Применение этих методов особенно привлекательно в тех случаях, когда можно определить потенциал в аналитическом виде. Наиболее часто при расчете поверхностей потенциальной энергии используется метод ЛЭПС¹³⁴⁻¹³⁶ (Лондона — Эйринга — Поляни — Сато); в последнее время успешно применяется метод ДКМ^{137, 138} (двухатомные комплексы в молекулах), предложенный более десяти лет назад¹³⁹.

Исследование динамики химической реакции в зависимости от начальных условий и от формы потенциальной поверхности — задача из области квантовой теории рассеяния. В рамках стационарной теории рассеяния волновая функция $\psi(r)$ системы взаимодействующих частиц определяется из решения уравнения

$$\psi(r) = \varphi(r) - \int G(r, r') \cdot V(r') \cdot \psi(r') dr' \quad (16)$$

(уравнение Липпмана — Швингера¹⁴⁰), в котором $V(r')$ — потенциальная энергия взаимодействия, $\varphi(r)$ — волновая функция системы невзаимодействующих частиц и $G(r, r')$ — соответствующая функция Грина. Для случая упругого рассеяния, когда не меняется внутренняя структура реагирующих частиц, функция Грина обычно может быть найдена и, следовательно, расчет процесса рассеяния не представляет принципиальных затруднений. Положенне более сложно для неупругих столкновений. В этом случае расчет можно провести, как правило, только после ряда грубых аппроксимаций. Обзор результатов, полученных в этом направлении, содержится в монографиях^{140, 141} и обзорах^{142, 143}. (См. также работы¹⁴⁴⁻¹⁵⁵, в которых методами квантовой теории рассеяния изучались некоторые элементарные химические реакции.)

Следует отметить, что проблема рассеяния даже в случае трех частиц представляет собой задачу, которая в настоящее время не имеет точного решения. Один из возможных путей, на котором эта трудность может быть преодолена, состоит в замене квантовомеханического описания движения частиц классическим. Однако при этом следует иметь в виду, что некоторые квантовомеханические явления не имеют аналогов в классической механике, как, например, туннельный эффект или энергия нулевых колебаний. На основании общих соображений можно сделать вывод о том, что совпадение результатов, получаемых в обоих подходах, должно улучшаться по мере увеличения кинетической энергии и массы взаимодействующих частиц, и зависит от характера потенциальной поверхности.

Классические траектории реакций можно найти в результате решения уравнений движения Гамильтона:

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = - \frac{dp_i}{dt},$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{dq_i}{dt}.$$
(17)

Здесь q_i — обобщенные координаты реагирующих частиц, p_i — обобщенные импульсы и H — функция Гамильтона, которая в случае чисто консервативных сил имеет смысл полной энергии системы. Эти урав-

нения представляют собой систему дифференциальных уравнений первого порядка, которую (при заданных начальных условиях) можно решить стандартными методами численного интегрирования. Начальные условия естественно определяются положениями частиц и их скоростями. Колебательные и вращательные состояния частиц также учитываются в начальных условиях. В результате решения системы уравнений (17) по полученным значениям координат и импульсов можно определить, во-первых, характер реакции и, во-вторых, состояния продуктов реакции. Для того, чтобы с помощью таких расчетов можно было интерпретировать экспериментальные данные, необходимо найти достаточно большое количество траекторий, соответствующих различным начальным условиям и моделирующих статистически реальные условия. Подробный анализ проблемы столкновения трех частиц проведен Карплюсом и др.¹⁵⁶.

Применение метода классических траекторий к системам с большим числом частиц не содержит принципиальных трудностей¹⁵⁷, если реакция протекает в адиабатических условиях. Существует, однако, ряд процессов, протекающих при неадиабатических условиях. Типичными реакциями этого рода являются, например, реакции с переносом заряда или электронной энергии или реакции, запрещенные по спину. Для неадиабатических реакций существенными являются те области, в которых достаточно близко друг к другу расположены несколько энергетических поверхностей, что приводит к значительному взаимодействию между разными состояниями. Примерами такого типа взаимодействий являются неадиабатическое электронно-ядерное взаимодействие или спин-орбитальное взаимодействие. Расчету таких эффектов и вероятностей перехода между различными поверхностями уделялось и уделяется большое внимание¹⁵⁸⁻¹⁶⁰; на основании этих исследований возможно модифицировать метод классических траекторий таким образом, чтобы с его помощью можно было рассчитывать и неадиабатические реакции¹⁶¹.

Метод классических траекторий используют для решения следующих задач:

а) для теоретической оценки некоторых экспериментально наблюдаемых величин¹⁶²⁻¹⁶⁴: полного сечения реакции (или константы скорости реакции), угловых распределений и распределения продуктов по энергии и т. д.;

б) для исследования влияния характера потенциальной поверхности и состояний реагентов на сечение реакции¹⁶⁵⁻¹⁶⁹; в) для сопоставления с результатами расчетов, полученных другими методами¹⁷⁰⁻¹⁷⁷ (в квантовой механике, в теории абсолютных скоростей реакций).

В заключение отметим, что метод классических траекторий был с успехом использован при изучении различных реакций^{162-164, 178-203}.

4. Равновесие в растворах: энергия сольватации

Свойства молекул в газовой фазе часто отличаются от свойств в жидкой фазе. Это отличие обусловлено взаимодействием молекул растворенного вещества с растворителем. В зависимости от характера среды удобно различать два типа взаимодействия — неспецифическое и специфическое²⁰⁴. При неспецифической сольватации не учитываются конкретные особенности молекул растворителя, который рассматривается как однородная и изотропная среда, характеризующаяся какими-либо макроскопическими постоянными, как, например, диэлектрической про-

нищаемостью или показателем преломления. В рамках этой модели энергия сольватации определяется по формуле (18), найденной Борном²⁰⁵.

$$\Delta G = -\frac{q^2}{2r_0} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right). \quad (18)$$

В этой формуле ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя, q — заряд иона, r_0 — радиус иона. Теория непрерывной модели растворителя была более детально разработана в работах Онзагера²⁰⁶ и Кирквуда²⁰⁷. Однако эти методы дают возможность оценивать только величину энергии сольватации. В последнее время предложено несколько методов^{208–212}, которые основаны на явном учете эффектов растворителя непосредственно в гамильтониане. Эти методы дают возможность учесть влияние растворителя на те свойства молекулы, которые можно изучать квантовомеханическими методами. Недостатки непрерывной модели жидкости подробно обсуждены в работе²⁰⁴.

При специфической сольватации учитываются конкретные особенности молекул растворенного вещества и молекул растворителя. Взаимодействия такого типа изучают на моделях, составленных из молекул растворенного вещества и упорядоченного множества молекул растворителя. Такие системы рассматривают как супермолекулы и исследуют методами квантовой химии. На практике реализация этой процедуры сопряжена с рядом трудностей: 1) с неопределенностью расположения молекул растворителя по отношению к молекуле растворенного вещества; 2) с выбором подходящего потенциала для расчета энергии взаимодействия; 3) кроме того, обычно учитывают только первичную* сольватную оболочку. Остановимся более подробно на перечисленных выше затруднениях.

1. Определение структуры первичной или вторичной сольватных оболочек представляет собой очень трудную проблему. Из экспериментальных данных можно оценить в ряде случаев²¹³ только количество молекул растворителя в первичной сольватной оболочке. Вряд ли такую задачу в ближайшем будущем можно решить для многоатомных молекул. Поэтому остается единственная возможность — моделировать сольватную оболочку теоретически. В принципе это можно сделать тремя способами: а) с помощью метода Монте-Карло определить наиболее стабильные структуры, состоящие из данного числа молекул растворителя; б) оптимизовать стандартным способом, структуру всей сольватной оболочки, состоящей из данного числа молекул растворителя.

в) исследовать не всю сольватную оболочку, а только ее часть, наиболее сильно взаимодействующую с молекулой растворенного вещества. Все три способа имеют свои преимущества и недостатки. Наиболее целесообразно использовать метод Монте-Карло. Однако уже и для малых молекул растворенного вещества применение этого метода связано со значительным количеством машинного времени даже на современной быстродействующей ЭВМ. Второй способ может дать ценную информацию о сольватации за значительно меньшее машинное время. Третий метод можно использовать и для больших молекул, однако следует иметь в виду, что этот метод можно использовать только для изучения некоторых свойств сольватированной молекулы, например спектров или конформаций.

2. При выборе потенциала взаимодействия следует учитывать прежде всего структуру молекул растворенного вещества и растворителя.

* К первичной сольватной оболочке относятся те молекулы растворителя, которые непосредственно взаимодействуют с молекулой растворенного вещества.

Для расчета энергии взаимодействия можно воспользоваться всеми доступными методами — эмпирическими, полуэмпирическими и неэмпирическими. Остановимся кратко на некоторых методах, которые являются наиболее перспективными.

Методы *ab initio* использовались для изучения структуры различных моделей сольватных оболочек. Отметим прежде всего работу Клементи и др.²¹⁴, в которой изучалась гидратация некоторых ионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , F^- , Cl^-). В этой работе потенциал определяется из расчетов хартри-фоковского типа, а затем применяется метод Монте-Карло. Провести сравнение теоретических расчетов энергий сольватации с экспериментальными данными очень трудно. Однако вычисленные энтальпии комплексов ионов с 1, 2, 3 и т. д. молекулами воды достаточно хорошо соответствуют масс-спектрометрическим данным^{215, 216}. Одним из способов прямой проверки расчетов энергий сольватации является сравнение теоретических радиальных функций распределений с экспериментальными. Наиболее хорошее соответствие в случае воды было получено в работе²¹⁷, в которой использовался двухчастичный потенциал, определенный в приближении Хартри — Фока с учетом корреляционной энергии. Для комплексов ион — H_2O , к сожалению, отсутствуют экспериментальные оценки соответствующих статистических сумм.

Метод Клементи и др.²¹⁴ достаточно хорошо обоснован с физической точки зрения, но вследствие этого в настоящее время он применим только для изучения гидратации ионов и небольших молекул. В случае многоатомных систем практически невозможно исследовать супермолекулу ни в приближении Хартри — Фока, ни методом Монте-Карло.

Колльман и Кунтц²¹⁸ при изучении гидратации иона Li^+ оценили полную энергию комплексов $\text{Li}^+ + n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2, 4, 6$), исходя из потенциалов $\text{Li}^+ \dots \text{OH}_2$, $\text{Li}^+ \dots (\text{OH}_2) \dots (\text{OH}_2)$ и $\text{OH}_2 \dots \text{OH}_2$. Этим путем авторам удалось избежать необходимости рассматривать весь комплекс в целом. С помощью электростатической модели (см. ниже) были учтены молекулы H_2O из вторичной и третичной гидратных оболочек. Авторы показали, что центральный ион оказывает влияние на расположение молекул в третичной гидратной оболочке. Использование двухчастичного и трехчастичного потенциалов при определенной геометрии сольватной оболочки представляется пока единственным доступным способом расчета энергии сольватации (многоатомных) систем. Полный учет всей сольватной оболочки и молекулы растворенного вещества весьма сложен, и расчеты пока проведены только для небольших систем.

Пюльман и др.²¹⁹ разработали метод, при котором исследуется только часть сольватной оболочки. Этот метод основан на определении наиболее стабильных комплексов, содержащих небольшое число молекул растворителя. Некоторые свойства сольватированных молекул, как например конформацию или спектры, можно интерпретировать с помощью комплекса такого типа. В качестве примера приведем результаты исследований конформаций моно- и дикатиона гистамина методом ВКВ—ЛО (см. ниже)²²⁰. Изолированная молекула существует только в одной конформации — *гош* в случае монокатиона и *транс* — в случае дикатиона. Из расчетов *ab initio* найдено, что в водном растворе монокатион может существовать как в *гош*-, так и в *транс*-формах; в случае дикатиона, кроме *транс*-изомера, возможен и *гош*-изомер. Эти результаты согласуются с экспериментом.

Полуэмпирическими методами проведен ряд расчетов энергий сольватации ионов и простых систем. В большинстве случаев сольватная

оболочка и центральный ион рассматривались как супермолекула. В случае гидратации ионов (взаимодействие ион — полярная молекула^{221–224}) были получены хорошие результаты. Изучение сольватации для неполярных систем на полуэмпирическом уровне не имеет надежды на успех. Изучение сольватации для неполярных систем на полуэмпирическом уровне не имеет надежды на успех. В последнее время показано, что результаты, полученные при изучении конформаций молекул и взаимодействий между молекулами с помощью полуэмпирического метода ВКВ—ЛО, хорошо согласуются с результатами расчетов по методам *ab initio*²²⁵. Метод ВКВ—ЛО, по-видимому, является наиболее перспективным методом при изучении влияния растворителя на свойства сольватированных молекул.

В заключение остановимся кратко на простом методе оценки энергии взаимодействия полярных или заряженных систем, основанном на электростатическом приближении²²⁶. Зная волновые функции двух систем, можно оценить энергию их электростатического взаимодействия и определить их относительное расположение, соответствующее минимуму потенциальной энергии. Часто представляют интерес положения в молекуле, наиболее благоприятные для электрофильной атаки точечной частицей с положительным зарядом. Исходя из волновой функции (неэмпирической или полуэмпирической) соответствующей молекулы, можно легко определить электростатический потенциал в точке r_i по формуле (19):

$$V(r_i) = - \sum_{a,s} P_{qs} \cdot \int \frac{\chi_q(1) \chi_s(1)}{r_{il}} d\tau_1 + \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{ai}}. \quad (19)$$

В этой формуле $\chi_q(1)$, $\chi_s(1)$ АО; P_{rs} — элемент матрицы плотности, относящийся к этим АО; Z_{α} — заряд ядра атома α , r_{ai} и r_{il} — соответственно расстояния от точки r_i до ядра α и до электрона. Соединяя точки, в которых значения потенциала одинаковы, получим изопотенциальные поверхности, которые дают наглядное описание возможных направлений электрофильной атаки.

3. Колльман и Кунтц²¹⁸ методом ССП (*ab initio*) изучали гидратацию иона Li^+ . Было показано, что тетраэдрическое строение первичной гидратной оболочки является энергетически наиболее выгодным, и энергия гидратации равна 107 ккал/моль. Энергия взаимодействия иона Li^+ с молекулами воды из вторичной и даже из третичной гидратных оболочек достаточно велика и в первом случае равна — 80 ккал/моль, а во втором составляет почти 20% полной энергии гидратации (экспериментальное значение ее равно — 228 ккал/моль). При этом следует иметь в виду, что энергия взаимодействия иона Li^+ с водой необыкновенно высока. В случае гидратации (или сольватации) нейтральных молекул можно ожидать, что учет лишь первичной или вторичной гидратных (сольватных) оболочек не внесет большой ошибки в расчет энергии гидратации (сольватации).

5. Кинетика реакции в растворах

Расчет констант скоростей реакций в растворах представляет собой весьма сложную проблему^{227–230}. Развитие теории химических реакций в газовой фазе²³¹, по-видимому, будет способствовать успешному решению этой сложной проблемы. Однако в общем случае вряд ли можно непосредственно применять к изучению реакций в растворах методы исследования реакции в газовой фазе. Только в случае относительно слабых взаимодействий между молекулами реагентов и активирован-

ным комплексом, с одной стороны, и растворителем, с другой стороны, эти методы могут привести к правильным полуколичественным результатам.

6. Каталитические реакции

Методы квантовой химии, применяемые в катализе, можно разделить на две группы²³². К первой группе относятся методы физики твердого тела^{233–244}. Для катализа наиболее важной является информация о состояниях электронов на поверхности катализатора (поверхностные состояния), так как по их симметрии и энергии можно судить о протекании адсорбции. Объемные и поверхностные состояния можно исследовать без особого труда в случае идеальной решетки полубесконечного кристалла. К сожалению, отклонения от идеальной решетки (например, в поверхностном слое), наличие дефектов и хемосорбированных молекул приводят к большим трудностям.

Ко второй группе относятся различные методы квантовой химии молекул. Для решения проблем катализа наиболее перспективны методы, учитывающие все валентные электроны (полуэмпирические методы типа ППДП и РМХ). Методами этой группы можно относительно легко изучать небольшие системы и поэтому обычно катализатор моделируют системой, состоящей из нескольких атомов. Качество теоретического исследования каталитического процесса зависит как от надежности квантовохимического приближения, так и от используемой модели каталитической реакции.

Химические реакции в присутствии катализатора протекают обычно в несколько стадий, первой из которых является взаимодействие молекул исходных реагентов с катализатором (образование комплекса адсорбат — катализатор, $A-K$). Этот первый этап изучался многими авторами на различных системах. Отметим несколько работ^{245–258}, в которых исследовалась адсорбция в основном двухатомных молекул на поверхностях переходных металлов и окислов. Авторы моделировали твердое тело, рассматривая часть кристалла, содержащую несколько десятков атомов (трехмерная модель) или же часть поверхности кристалла (двухмерная модель), или учитывали только один атом металла (одну молекулу окисла). Большинство расчетов проводилось простейшим вариантом РМХ.

Для исследования каталитической реакции методами квантовой химии можно воспользоваться несколькими способами. Наиболее совершенным из них является расчет поверхности потенциальной энергии для системы, состоящей из атомов адсорбата и катализатора. Однако вследствие сложности вычислений этот подход можно использовать только в случае самых простых реакций^{258–260}. Для изучения систем, представляющих химический интерес, можно пользоваться более простым способом, определяя с помощью расчета электронное строение, геометрию, полную энергию и некоторые другие физические характеристики систем $A-K$ для предполагаемых промежуточных продуктов и возможных активированных комплексов^{261, 262}. Надежность информации о каталитическом процессе, полученной таким путем, в значительной степени зависит от выбора модели реакции, т. е. от оценки промежуточных продуктов или активированных комплексов. Третий способ, наиболее экономичный, основан на расчетах электронной структуры комплекса $A-K$. Для оценки реакционной способности этого комплекса используются квантовохимические индексы реакционной способности²⁶³ или правила сохранения орбитальной симметрии^{264–267}.

Из приведенного выше рассмотрения следует, что при изучении каталитической реакции методами квантовой химии наибольшие затруднения вызывает описание катализатора. Модель катализатора, учитывающая его поверхностные или объемные свойства, должна состоять из большого числа атомов, что значительно усложняет расчет. Кроме того, в таких моделях учитываются дефекты кристаллической решетки. Другой, не менее важной проблемой, является качество квантовохимического приближения. Неэмпирические методы для решения задач катализа практически неприменимы вследствие сложности систем. Даже если не принимать во внимание проблемы параметризации полуэмпирических методов для переходных металлов, применение этих методов для изучения реакционной способности систем, содержащих многоатомную модель катализатора, лежит пока за пределами вычислительных возможностей большинства лабораторий. Следовательно, в настоящее время, реакционную способность комплекса А—К можно изучать в большинстве случаев только с помощью РМХ, недостатки которого довольно многочисленны. Но даже и этим методом исследовать поверхность потенциальной энергии или какое-либо сечение этой поверхности можно только для самых простых каталитических реакций.

Таким образом, проблемы, возникающие в связи с явным учетом катализатора, обусловлены спецификой методов квантовой химии и трудностями вычислительного характера. В связи с этим при исследовании каталитической реакции катализатор учитывают неявно как возмущение адсорбата. Реакционную способность такого адсорбата можно затем изучать стандартными методами квантовой химии.

Результаты теоретического анализа и экспериментальные данные, обсуждаемые более подробно в работах ^{232, 268}, свидетельствуют о том, что взаимодействие адсорбата с катализатором сопровождается переносом электронной плотности со связывающих МО адсорбата на вакантные МО катализатора и наоборот — с занятых МО катализатора на разрыхляющие МО адсорбата. Степень переноса электронной плотности определяется электронным строением адсорбата и катализатора. В том случае, когда перенос заряда в обоих направлениях приблизительно одинаков, образуется состояние адсорбата, аналогичное возбужденному состоянию изолированной молекулы, или суперпозиции нескольких возбужденных состояний. При переносе заряда в большинстве случаев главную роль играют граничные орбитали взаимодействующих систем, и поэтому можно предположить, что состояние адсорбата соответствует первому возбужденному состоянию. Рассмотрим в качестве примера взаимодействие двухэлектронного адсорбата (например, H_2) и двухэлектронного катализатора (на этой модели можно исследовать взаимодействие граничных орбиталей многоэлектронного адсорбата и многоэлектронного катализатора) (рис. 3, а). Если φ^A — занятая и φ^B вакантная МО адсорбата, а ψ^B и ψ^A занятая и вакантная МО катализатора соответственно (индексы А и В характеризуют симметрию МО), то МО комплекса А—К имеют вид:

$$\begin{aligned}\Phi_1^A &= c_1^A \varphi^A + c_2^A \psi^A, \\ \Phi_2^B &= c_1^B \psi^B + c_2^B \varphi^B, \\ \Phi_3^A &= c_1^A \psi^A - c_2^A \varphi^A, \\ \Phi_4^B &= c_1^B \varphi^B - c_2^B \psi^B.\end{aligned}\tag{20}$$

Тогда $(c_2^A)^2$ является мерой переноса электронной плотности с адсорбата на катализатор (из МО φ^A на МО ψ^A), а (c_2^B) с катализатора на

адсорбат (из МО ψ^B на МО ϕ^B). Разность $(c_2^A)^2 - (c_2^B)^2$ характеризует заряд на адсорбате, а наименьший из квадратов этих коэффициентов показывает степень возбуждения адсорбата. Если один из коэффициентов значительно больше другого (см. рис. 3, б, в), то заряд переносится только в одном направлении. В крайних случаях, когда $c_1^A \approx 1/\sqrt{2}$, $c_2^A \approx 1/\sqrt{2}$ и $c_1^B \approx 1$, $c_2^B = 0$, образуется катион-радикал, а в случае, когда $c_1^B \approx c_2^B \approx 1/\sqrt{2}$ и $c_1^A \approx 1$, $c_2^A \approx 0$ образуется анион-радикал.

Следовательно, можно ожидать, что реакционная способность и некоторые другие физические свойства адсорбата в комплексе А—К качественно соответствуют свойствам

ион-радикалов или возбужденному состоянию адсорбата. При этом следует иметь в виду, что:

а) с атома металла на лиганд переносится только «часть» электронной плотности;

б) донорная и акцепторная способности адсорбата по отношению к атому металла обычно различны, поэтому количественно уменьшение заселенности связывающей МО отличается от увеличения заселенности разрыхляющей МО;

в) перенос заряда происходит не только из верхней занятой МО, но и из других орбиталей. Кроме того, может измениться заселенность и других вакантных МО (хотя, вероятно, основную роль в таком процессе играют граничные орбитали);

г) в этой модели не учитываются специфические особенности поверхности катализатора.

Немалое значение в гетерогенно-каталитических процес-

сах имеет потенциал на поверхности катализатора, который может вызывать значительные изменения электронной структуры адсорбата. Сильное электростатическое поле может привести к существенному ослаблению связей адсорбата^{269, 270}. Кроме того, следует учитывать, что магнитные моменты атомов катализатора также влияют на характер протекания реакций.

Изложенные выше механизмы действия катализатора на адсорбат имеют аналогии в других областях химии (таблица). Поэтому анализ каталитических реакций можно облегчить, изучая такие процессы, в которых участвуют ион-радикалы (радикальные реакции, катионная и анионная масс-спектрометрия) и молекулы в возбужденных электронных состояниях. При теоретическом исследовании каталитических процессов состояние адсорбата в комплексе А—К можно моделировать в зависимости от характера катализатора либо соответствующим ионом-

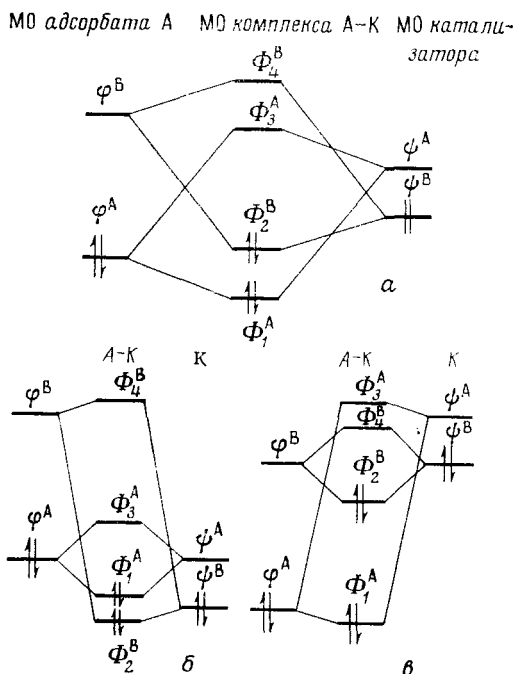


Рис. 3. Взаимодействие молекулярных орбиталей адсорбата (А) и катализатора (К): а — при образовании частично возбужденного состояния адсорбата ($c_2^A \approx c_2^B$); б — при локализации положительного заряда на адсорбате ($c_2^A \gg c_2^B$); в — при локализации отрицательного заряда на адсорбате ($c_2^B \gg c_2^A$)

Сравнение каталитических и некаталитических реакций

Каталитические реакции	Некаталитические реакции
Реакции, катализируемые электронно-акцепторными системами (например, окислами металлов)	Реакции катион-радикалов и реакции, протекающие в источнике масс-спектрометра (катионная масс-спектрометрия)
Реакции, катализируемые электронодонорными системами (например, щелочными металлами)	Реакции анион-радикалов и реакции, протекающие в источнике масс-спектрометра (анионная масс-спектрометрия) ²⁷¹
Реакции, катализируемые системами, в которых проявляется механизм обратной подачи (<i>backdonation</i>) (атомы и ионы переходных металлов)	Реакции электронно-возбужденных частиц (фотохимия)
Реакции, влияющие на поверхность катализатора: действие его силового поля	Реакции во внешнем электрическом или магнитном полях

радикалом, либо возбужденным электронным состоянием²³². Этот прием позволяет использовать более совершенные квантовохимические методы, чем в случае явного учета катализатора. Качество результатов зависит, естественно, от того, в какой степени модель соответствует реальному состоянию адсорбата, взаимодействующего с катализатором.

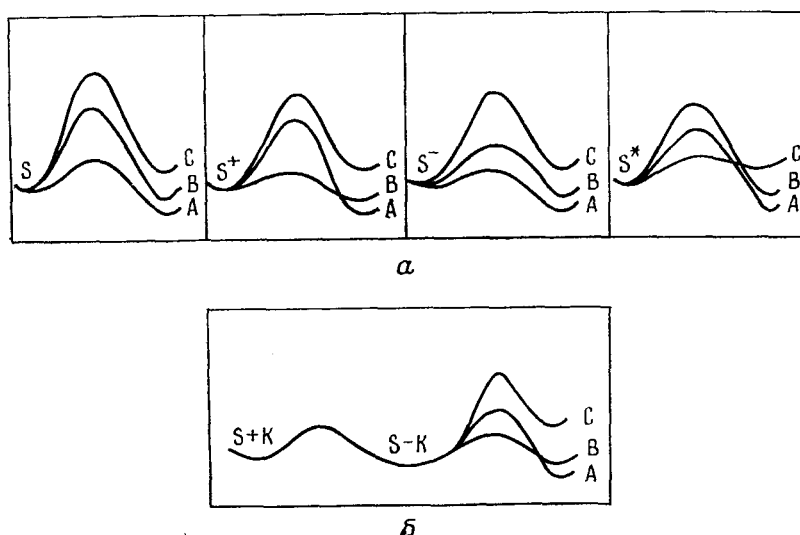


Рис. 4. Сечение энергетической поверхности: *a* — для молекулы гипотетического вещества *S*, для катион-радикала S^+ , для анион-радикала S^- и возбужденного состояния; *б* — для каталитической реакции

Подобие между каталитическими процессами, с одной стороны, и радикальными или фотохимическими реакциями, с другой стороны, дает возможность заранее определить тип катализатора, который целесообразно использовать для проведения реакции. На рис. 4, *a* изображены сечения поверхности потенциальной энергии молекулы гипотетического вещества *S*, его ионов S^+ и S^- и возбужденного состояния S^* . Пусть превращение вещества *S* может происходить по следующей схеме:



Предположим, что для остальных форм адсорбата также возможны аналогичные процессы. Из сравнения энергий активации следует (см. рис. 4), что распад вещества $S(S^+, S^-$ или $S^*)$ приведет к продуктам: А — для S и S^- , В — для S^+ и С — для S^* . Если мы хотим использовать катализатор, например, для получения продукта В, нужно воспользоваться катализатором с сильными электронно-акцепторными свойствами. Сечения соответствующей поверхности для комплекса $S-K$ для катализатора такого типа изображены на рис. 4, б. Если, наоборот, известны продукты каталитического превращения вещества S , то, зная реакционную способность ион-радикалов и возбужденных состояний адсорбата, можно определить, как влияет катализатор на адсорбат.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. D. Brown, Quart. Rev., 6, 63 (1952).
2. R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, Quantum Chemistry, Intersci., N. Y., 1959.
3. Н. Д. Соколов, Успехи химии, 32, 967 (1963).
4. R. Zahradnik, Aspects de la chimie quantique contemporaine. Colloques Internat. du CNRS organisé par R. Daudel et A. Pullman, Menton, 1970.
5. M. Simonetta, Topics in Current Chemistry, 42, 1 (1973).
6. M. J. S. Dewar, Adv. Chem. Phys., 8, 65 (1965).
7. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, «Мир», М., 1965.
8. М. В. Базилевский, Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул, «Химия», 1969.
9. Р. Вудворд, Р. Хоффман, Сохранение орбитальной симметрии, «Мир», М., 1971.
10. M. S. Gordon, J. A. Pople, J. Chem. Phys., 49, 4643 (1968).
11. P. Pulay, Mol. Phys., 17, 197 (1969).
12. P. Pulay, Там же, 18, 473 (1970).
13. P. Pulay, Там же, 21, 329 (1971).
14. M. J. S. Dewar, W. W. Schoeller, J. Am. Chem. Soc., 93, 1481 (1971).
15. N. Bodor, M. J. S. Dewar, Там же, 93, 6685 (1971).
16. J. W. McIver, Jr., A. Komornicki, Chem. Phys. Letters, 10, 303 (1971).
17. A. Dargelos, D. Liotard, M. Chaillet, Tetrahedron, 28, 5595 (1972).
18. G. A. Shchembalov, Yu. A. Ustynyuk, Theor. Chim. Acta, 24, 389 (1972).
19. J. Pantič, Там же, 29, 21 (1973).
20. P. Pulay, F. Török, Mol. Phys., 25, 1153 (1973).
21. W. L. Bloemer, B. L. Bruner, J. Chem. Phys., 58, 3735 (1973).
22. J. D. Pulfer, M. A. Whitehead, Canad. J. Chem., 51, 2220 (1973).
23. M. Grimmer, D. Heidrich, Z. Chem., 13, 356 (1973).
24. M. Grimmer, Dissertation, Leipzig (1975).
25. H. Huber, P. Carsky, H. Zahradnik, Theor. Chim. Acta, в печати (1976).
26. J. Pantič, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 2726 (1975).
27. R. Fletcher, M. J. D. Powell, Comput. J., 6, 163 (1963).
28. C. G. Broyden, J. Inst. Math. Appl., 6, 222 (1970).
29. D. Goldfarb, Math. Comput., 24, 23 (1970).
30. S. Hoshino, J. Inst. Math. Appl., 10, 394 (1972).
31. B. A. Murtagh, R. W. H. Sargent, Comput. J., 13, 185 (1970).
32. J. Pantič, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 1112 (1975).
33. C. A. Coulson, E. T. Stewart, in The Chemistry of Alkanes, ed. S. Patai, Intersci., N. Y., 1964.
34. G. C. Lie, E. Clementi, J. Chem. Phys., 60, 1288 (1974).
35. P. K. Pearson, W. I. Hunt, C. F. Bender, H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys., 58, 5358 (1973).
36. J. C. Polanyi, Accounts Chem. Res., 5, 161 (1972).
37. H. F. Schaefer III, The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results, Addison-Wesley, Reading 1972, 226.
38. L. C. Snyder, J. Chem. Phys., 46, 3602 (1967).
39. L. C. Snyder, H. Basch, J. Am. Chem. Soc., 91, 2189 (1969).
40. W. Kutzelnigg, Fortschr. Chem. Forsch., 41, 31 (1973).
41. См. ³⁷, глава V.
42. E. Clementi, J. N. Gayles, J. Chem. Phys., 47, 3837 (1967).
43. W. J. Hehre, D. Ditchfield, L. Radom, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 92, 4796 (1970).
44. W. J. Hehre, R. T. McIver, Jr., J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, Там же, 96, 7162 (1974).
45. L. Radom, Chem. Commun., 1974, 403.
46. R. L. Matcha, J. Chem. Phys., 48, 335 (1968).
47. J. B. Moffat, J. Mol. Struct., 15, 325 (1973).
48. H. Ö. Pamuk, Theor. Chim. Acta, 28, 85 (1972).

49. O. Sinanoğlu, H. Ö. Pamuk, J. Am. Chem. Soc., 95, 5435 (1973).
50. O. Sinanoğlu, Adv. Chem. Phys., 6, 315 (1964).
51. G. C. Lie, E. Clementi, J. Chem. Phys., 60, 1275 (1974).
52. E. Wigner, Phys. Rev., 46, 1002 (1934).
53. P. Carsky, P. Hobza, R. Zahradnik, Theor. Chim. Acta, в печати (1976).
54. W. Meyer, J. Chem. Phys., 58, 1017 (1973).
55. R. Ahlrichs, H. Lischka, V. Staemmler, W. Kutzelnigg, 62, 1225 (1975).
56. W. Meyer, Int. J. Quant. Chem., 5S, 341 (1971).
57. P. S. Bagus, B. Liu, A. D. McLean, M. Yoshimine, in Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids (ed. F. Herman, A. D. McLean, R. K. Nesbet), Plenum Press, N. Y. 1973.
58. E. B. Wilson, Jr., J. Chem. Phys., 7, 1047 (1939).
59. М. А. Эльясевич, ДАН СССР, 28, 604 (1940).
60. S. Glasstone, Theoretical Chemistry, D. Van Nostrand Comp., N. Y., 1947.
61. F. C. Andrews, Equilibrium Statistical Mechanics, Wiley, N. Y., 1963.
62. G. J. Janz, Thermodynamic Properties of Organic Compounds, Acad. Press, N. Y., 1967.
63. N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Acad. Press, N. Y., 1964.
64. Z. Slanina, R. Zahradnik, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 729 (1974).
65. Z. Slanina, Канд. дис., ИФХЭ — Я. Г. ЧСАН, Прага, 1974.
66. Z. Slanina, P. Berák, R. Zahradnik, Coll. Czech. Chem. Commun., в печати (1976).
67. M. Gelus, W. Kutzelnigg, Theor. Chim. Acta, 28, 103 (1973).
68. H. W. Woolley, J. Res. Nat. Bur. Stand., 56, 105 (1956).
69. И. Н. Годнев, Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным, ГИТТЛ, М., 1956.
70. J. Bron, M. Wolfsberg, J. Chem. Phys., 57, 2862 (1972).
71. G. Simons, J. M. Finlan, Phys. Rev. Letters, 33, 131 (1974).
72. J. Berkowitz, J. Chem. Phys., 29, 1386 (1958).
73. K. S. Pitzer, E. Clementi, J. Am. Chem. Soc., 81, 4477 (1959).
74. Z. Slanina, R. Zahradnik, подготавливается к публикации.
75. M. E. Schwartz, L. J. Schaad, J. Chem. Phys., 47, 5325 (1967).
76. P. Carsky, Z. Slanina, R. Zahradnik, неопубл. данные (1975); R. Ahlrichs, Theor. Chim. Acta, 39, 149 (1975).
77. P. Kollman, C. F. Bender, S. Rothenberg, J. Am. Chem. Soc., 94, 8016 (1972).
78. D. Booth, J. N. Murrell, Mol. Phys., 24, 1117 (1972).
79. R. Kostoff, R. D. Levine, R. B. Bernstein, Там же, 27, 981 (1974).
80. C. Braun, H. Leidecker, J. Chem. Phys., 61, 3104 (1974).
81. R. Zahradnik, Z. Slanina, P. Carsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 63 (1974).
82. Z. Slanina, P. Hobza, R. Zahradnik, Там же, 39, 218 (1974).
83. Z. Slanina, J. Schlanger, R. Zahradnik, Там же, 41, 1864 (1976).
84. Bodor N., M. J. S. Dewar, A. Harget, E. Haselbach, J. Am. Chem. Soc., 92, 3854 (1970).
85. R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, Там же, 97, 1285 (1975).
86. C. B. Colburn, F. A. Johnson, C. Haney, J. Chem. Phys., 43, 4526 (1965).
87. Z. Slanina, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 1997 (1975).
88. F. A. Johnson, C. B. Colburn, J. Am. Chem. Soc., 83, 3043 (1961).
89. G. von Ellenrieder, E. Castellano, H. J. Schumacher, Z. phys. Chem. (Frankfurt), 55, 144 (1967).
90. S. J. Strickler, K. S. Pitzer, Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology (eds. B. Pullman, P.-O. Löwdin), Acad. Press, N. Y., 1964.
91. R. Hoffmann, Tetrahedron, 22, 521 (1966).
92. J. Dronart, R. P. Burns, G. De Maria, M. G. Inghram, J. Chem. Phys., 31, 1131 (1959).
93. L. Pauling, G. W. Wheland, Там же, 1, 362 (1933).
94. C. A. Coulson, Disc. Faraday Soc., 2, 9 (1947).
95. R. G. Pearson, Acc. Chem. Res., 4, 152 (1971).
96. K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, J. Chem. Phys., 20, 722 (1952).
97. R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 94, 7287 (1972).
98. L. Salem, J. Am. Chem. Soc., 90, 543, 553 (1968).
99. A. Devaquet, L. Salem, Там же, 91, 3793 (1969).
100. N. D. Epitotis, Там же, 94, 1924, 1935, 1941, 1946 (1972).
101. J. Panciř, J. Kopecký, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 3608 (1974).
102. M. C. Caserio, J. Chem. Educ., 48, 782 (1971).
103. J. Panciř, R. Zahradnik, подготавливается к публикации.
104. A. Brown, M. J. S. Dewar, W. W. Schoeller, J. Am. Chem. Soc., 92, 5516 (1970).
105. M. J. S. Dewar, Fortschr. chem. Forsch., 23, 15 (1971).
106. M. J. S. Dewar, R. C. Haddon, J. Am. Chem. Soc., 95, 5836 (1973).
107. A. Komornicki, J. W. McIver, Jr., Там же, 95, 4512 (1973).

108. G. H. Schmid, G. M. Hallman, *J. Mol. Struct.*, **18**, 489 (1973).
109. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963).
110. M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3122 (1969).
111. A. Devaquet, L. Salem, *Canad. J. Chem.*, **49**, 977 (1971).
112. D. M. Hayes, K. Morokuma, *Chem. Phys. Letters*, **12**, 539 (1972).
113. J. A. Altmann, J. G. Csizmadia, K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4196 (1974).
114. M. J. S. Dewar, S. Kirchner, Там же, **93**, 4290, 4291 (1971).
115. M. J. S. Dewar, M. C. Kohn, Там же, **94**, 2704 (1972).
116. N. Bodor, M. J. S. Dewar, J. S. Wasson, Там же, **94**, 9095 (1972).
117. J. W. McIver, Jr., A. Komornicki, Там же, **94**, 2625 (1972).
118. M. Krauss, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **21**, 39 (1970).
119. Ch. F. Bender, P. K. Pearson, S. V. O'Neil, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **56**, 4626 (1972).
120. C. W. Wilson, Jr., W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5913 (1972).
121. R. D. Poshusta, D. F. Zetik, Там же, **58**, 118 (1973).
122. S. V. O'Neil, P. K. Pearson, H. F. Schaefer III, Ch. F. Bender, Там же, **58**, 1126 (1973).
123. B. Liu, Там же, **58**, 1925 (1973).
124. W. Kutzelnigg, V. Staemmler, C. Hoheisel, *Chem. Phys.*, **1**, 27 (1973).
125. G. G. Balint-Kurti, *Mol. Phys.*, **25**, 393 (1973).
126. C. W. Wilson, Jr., R. Kapral, G. Burns, *Chem. Phys. Letters*, **24**, 488 (1974).
127. D. H. Liskow, Ch. F. Bender, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **61**, 2507 (1974).
128. F. T. Wall, R. N. Porter, Там же, **36**, 3256 (1962).
129. I. Shavitt, R. M. Stevens, F. L. Minn, M. Karplus, **48**, 2700 (1968).
130. L. M. Raff, L. Stivers, R. N. Porter, D. L. Thompson, L. B. Sims, Там же, **52**, 3449 (1970).
131. D. L. Bunker, M. D. Pattengill, Там же, **53**, 3041 (1970).
132. P. J. Kuntz, *Chem. Phys. Letters*, **16**, 581 (1972).
133. T. Valenchich, D. L. Bunker, *J. Chem. Phys.*, **61**, 21 (1974).
134. H. Eyring, M. Polanyi, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, **B12**, 279 (1931).
135. S. Sato, *J. Chem. Phys.*, **23**, 592, 2465 (1955).
136. P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, S. D. Rosner, C. E. Young, Там же, **44**, 1168 (1966).
137. P. J. Kuntz, A. C. Roach, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions II*, **68**, 259 (1972).
138. J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, **58**, 1396 (1973).
139. F. O. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3540 (1963).
140. R. D. Levine, *Quantum Mechanics of Molecular Rate Processes*, Univ. Press, Oxford, 1969.
141. Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, «Химия», М., 1970.
142. J. Ross, *Proc. Internat. School of Physics «Enrico Fermi», Course XLIV*, ed. Ch. Schlier, Acad. Press, N. Y., 1970, 392.
143. M. Karplus, Там же, p. 407.
144. R. P. Saxon, J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3874, 3885 (1972).
145. D. A. Micha, *J. Chem. Phys.*, **57**, 2184 (1972).
146. P. McGuire, D. A. Micha, *Mol. Phys.*, **25**, 1335 (1973).
147. C. G. Miller, *J. Chem. Phys.*, **59**, 267 (1973).
148. D. G. Truhlar, A. Kuppermann, J. T. Adams, Там же, **59**, 395 (1973).
149. G. Wolken, Jr., M. Karplus, Там же, **60**, 351 (1974).
150. W. G. Cooper, N. S. Evers, D. J. Kouri, *Mol. Phys.*, **27**, 707 (1974).
151. M. Baer, Там же, **27**, 1429 (1974).
152. P. McGuire, *Chem. Phys.*, **4**, 249 (1974).
153. B. H. Choi, K. T. Tang, *J. Chem. Phys.*, **61**, 5147 (1974).
154. M. Baer, *J. Chem. Phys.*, **62**, 305 (1975).
155. J. N. L. Connor, W. Jakubetz, J. Manz, *Mol. Phys.*, **29**, 347 (1975).
156. M. Karplus, R. N. Porter, R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3259 (1965).
157. A. Rahman, F. H. Stillinger, Там же, **55**, 336 (1971).
158. E. E. Nikitin, *Chemische Elementarprozesse*, ed. H. Hartmann, Springer, Berlin, 1968, S. 43.
159. B. R. Johnson, R. D. Levine, *Chem. Phys. Letters*, **13**, 168 (1972).
160. J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, **59**, 5122 (1973).
161. J. C. Tully, R. K. Preston, Там же, **55**, 562 (1971).
162. L. Bunker, *Methods Comput. Phys.*, **10**, 287 (1971).
163. P. J. Kuntz, *The Physics of Electronic and Atomic Collisions*, eds. T. R. Govers, F. J. DeHeer, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1972, p. 427.
164. J. C. Tully, *Berichte der Bunsen Gesellschaft für physikalische Chemie (Berichtshelf Ion-Molekül Reaktionen)*, Berlin, **77**, 557 (1973).
165. F. T. Wall, R. N. Porter, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3112 (1963).
166. J. C. Polanyi, W. H. Wong, Там же, **51**, 1439 (1969).
167. M. H. Mok, J. C. Polanyi, Там же, **51**, 1451 (1969).

168. A. G. Clarke, G. Burns, Там же, 58, 1908 (1973).
169. S. F. Wu, B. R. Johnson, R. D. Levine, Mol. Phys., 25, 839 (1973).
170. P. Pechukas, F. J. McLafferty, J. Chem. Phys., 58, 1622 (1973).
171. G. C. Schatz, J. M. Bowman, A. Kuppermann, J. Chem. Phys., 58, 4023 (1973).
172. J. J. Tyson, R. P. Saxon, J. C. Light, Там же, 59, 363 (1973).
173. J. M. Bowman, A. Kuppermann, Там же, 59, 6524 (1973).
174. J. W. Duff, D. G. Truhlar, Chem. Phys., 4, 1 (1974).
175. S. D. Augustin, W. H. Miller, Chem. Phys. Letters, 28, 149 (1974).
176. G. W. Koeppl, J. Chem. Phys., 60, 1684 (1974).
177. M. Baer, U. Halavee, A. Persky, Там же, 61, 5122 (1974).
178. G. H. Kwei, B. P. Boffardi, S. F. Sun, Там же, 58, 1722 (1973).
179. R. L. Wilkins, Там же, 58, 2326 (1973).
180. R. N. Porter, L. B. Sims, D. L. Thompson, L. M. Raff, Там же, 58, 2855 (1973).
181. R. L. Wilkins, Там же, 58, 3038 (1973).
182. W. H. Wong, G. Burns, Там же, 58, 4459 (1973).
183. J. M. White, Там же, 58, 4482 (1973).
184. T. Valenchich, D. L. Bunker, Chem. Phys. Letters, 20, 50 (1973).
185. I. W. M. Smith, P. M. Wood, Mol. Phys., 25, 441 (1973).
186. R. L. Wilkins, J. Chem. Phys., 59, 698 (1973).
187. R. K. Preston, R. J. Cross, Jr., Там же, 59, 3616 (1973).
188. D. R. McLaughlin, D. L. Thompson, Там же, 59, 4393 (1973).
189. R. A. LaBudde, P. H. Kuntz, R. B. Bernstein, R. D. Levine, Там же, 59, 6286 (1973).
190. P. J. Kuntz, A. C. Roach, Там же, 59, 6299 (1973).
191. S. Chapman, R. J. Suplinskas, Там же, 60, 248 (1974).
192. S. Chapman, R. K. Preston, Там же, 60, 650 (1974).
193. J. R. Krenos, R. K. Preston, R. Wolfgang, J. C. Tully, 60, 1634 (1974).
194. J. D. McDonald, Там же, 60, 1634 (1974).
195. D. L. Thompson, Там же, 60, 4557 (1974).
196. J. M. White, D. L. Thompson, Там же, 61, 719 (1974).
197. N. C. Blais, D. G. Truhlar, Там же, 61, 4186 (1974).
198. R. L. Wilkins, Mol. Phys., 28, 21 (1974).
199. U. Havemann, L. Zülicke, E. E. Nikitin, A. A. Zembekov, Chem. Phys. Letters, 25, 487 (1974).
200. B. Garetz, M. Rubinson, J. I. Steinfeld, Там же, 28, 120 (1974).
201. G. E. Zahr, R. K. Preston, W. H. Miller, J. Chem. Phys., 62, 1127 (1975).
202. J. C. Whitehead, Mol. Phys., 29, 177 (1975).
203. R. L. Wilkins, Там же, 29, 555 (1975).
204. Z. Kecki, Adv. Mol. Relaxation Processes, 5, 137 (1973).
205. M. Born, Z. Phys., 1, 45 (1920).
206. L. Onsager, J. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).
207. J. G. Kirkwood, F. M. Westheimer, J. Chem. Phys., 6, 506 (1938).
208. G. Klopman, Chem. Phys. Letters, 1, 200 (1967).
209. H. A. Germer, Jr., Theor. Chim. Acta, 34, 145 (1974).
210. J. Hylton, R. E. Christoffersen, G. Hall, Chem. Phys. Letters, 26, 501 (1974).
211. O. Tapia, O. Goscinski, Mol. Phys., в печати.
212. O. Tapia, E. Poulain, F. Sussman, Chem. Phys. Letters, 33, 65 (1975).
213. H. G. Hertz, Angew. Chem., Internat. Edit., 9, 124 (1970).
214. H. Kistenmacher, H. Popkie, E. Clementi, J. Chem. Phys., 61, 799 (1974).
215. I. Dzidic, P. Kebarle, J. Phys. Chem., 74, 1466 (1970).
216. M. Arshadi, R. Yamdagni, P. Kebarle, Там же, 74, 1475 (1970).
217. H. Kistenmacher, H. Popkie, E. Clementi, R. O. Watts, J. Chem. Phys., 60, 4455 (1974).
218. P. A. Kollman, I. D. Kuntz, J. Am. Chem. Soc., 96, 4766 (1974).
219. A. Pullman, B. Pullman, Quart. Rev. Biophys., 7, 505 (1974).
220. B. Pullman, J. Port, Mol. Pharmacol., 10, 360 (1974).
221. P. Hobza, R. Zahradnik, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 809 (1975).
222. P. Russegger, H. Lischka, P. Schuster, Theor. Chim. Acta, 24, 191 (1972).
223. R. E. Burton, J. Daly, Trans. Faraday Soc., 67, 1219 (1971).
224. B. M. Rode, M. Breuss M., P. Schuster, Chem. Phys. Letters, 32, 34 (1975).
225. B. Pullman, The World of Quantum Chemistry, eds. R. Daudel, B. Pullman, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht-Holland, 1974, p. 61.
226. R. Bonaccorsi, A. Pullman, E. Acrocco, J. Tomasi, Theor. chim. Acta, 24, 51 (1972).
227. P. Cremaschi, A. Gamba, M. Simonetta, Там же, 25, 237 (1972).
228. P. Cremaschi, M. Simonetta, Там же, 37, 341 (1975).
229. A. C. Hopkinson, I. G. Szizmadia, Там же, 31, 83 (1973).
230. B. M. Rode, H. Preuss, Там же, 35, 369 (1974).
231. S. Yamabe, S. Kato, H. Fujimoto, K. Fukui, Там же, 30, 327 (1973).
232. R. Zahradnik, S. Beran, в печати.
233. Ф. Ф. Волкеништейн, Ж. физ. химии, 21, 1317 (1947); 26, 1462 (1952).
234. J. Koutecky, ДАН СССР, 101, 119 (1955); Angew. Chem., 76, 365 (1964).

235. T. B. Grimley, *Adv. in Catal.*, **12**, 1 (1960).
236. В. Л. Бонч-Бруевич, *Ж. физ. химии*, **25**, 1033 (1951); **27**, 622 (1953).
237. B. J. Thorpe, *Surface Sci.*, **33**, 306 (1972).
238. K. F. Wojciechowski, *Proc. Phys. Soc.*, **87**, 583 (1966).
239. D. M. News, *Phys. Rev.*, **178**, 1123 (1969).
240. М. И. Молоцкий, *Кинетика и катализ*, **13**, 435 (1972).
241. В. И. Ощеров, *ДАН СССР*, **135**, 1168 (1960).
242. J. W. Gadzuk, *Surface Sci.*, **6**, 133 (1967).
243. M. Tomášek, *Там же*, **4**, 471 (1966).
244. S. G. Davison, A. T. Amos, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2223 (1966).
245. A. J. Bennett, B. McCarroll, R. P. Messmer, *Surface Sci.*, **24**, 191 (1971).
246. G. Blyholder, C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1782 (1967).
247. G. Blyholder, *Chem. Commun.*, **1973**, 625.
248. Н. Н. Булгаков, Ю. А. Борисов, *Кинетика и катализ*, **7**, 608 (1966).
249. Н. Н. Булгаков, Ю. А. Борисов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1972**, 23.
250. H. Dunken, H. N. Dunken, *Z. Chem.*, **6**, 233 (1966).
251. H. N. Dunken, H.-C. Fritsche, P. Kadura, L. D. Kühne, H. Müller, Ch. Opitz, *Z. Chem.*, **12**, 433 (1972).
252. С. Г. Гагарин, Ю. А. Колбановский, Л. С. Полак, *Теор. эксп. химия*, **8**, 216 (1972).
253. Ю. А. Кругляк, К. Б. Яцимирский, *Там же*, **5**, 308 (1969).
254. J. C. Robertson, C. W. Wilmsen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**, 901 (1972).
255. В. А. Засуха, Л. М. Роев, *Кинетика и катализ*, **15**, 1005 (1974).
256. Ю. С. Мардашев, Л. М. Роев, *ДАН СССР*, **18**, 35 (1974).
257. T. Toya, *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.*, **6**, 308 (1958).
258. A. Sherman, H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2661 (1932).
259. И. И. Захаров, В. Д. Сутула, *Кинетика и катализ*, **10**, 631 (1969).
260. И. И. Захаров, В. В. Позументищев, В. Д. Сутула, *Там же*, **14**, 694 (1973).
261. С. Г. Гагарин, И. А. Лыгина, *Там же*, **15**, 224 (1974).
262. H. Kölbl, K. D. Tillmetz, *J. Catal.*, **34**, 307 (1974).
263. Н. Д. Чувылкин, Г. М. Жидомиров, В. В. Казанский, *Кинетика и катализ*, **14**, 943 (1973); **14**, 1579 (1973); **16**, 92 (1975).
264. W. Th. A. M. van der Lugt, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 2281.
265. F. D. Mango, J. H. Schachtschneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1123 (1971).
266. G. S. Lewandos, R. Pettit, *Там же*, **93**, 7087 (1971).
267. R. Pearson, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 152 (1971).
268. R. Ugo, *Proc. V Int. Congr. Catal.*, Miami Beach 1972, **B-19** (1973).
269. G. B. Backay, N. S. Hush, *Theor. Chim. Acta*, **32**, 311 (1974).
270. V. V. Lobanov, M. M. Aleksankin, Yu. A. Kruglyak, *Препринт, ИТФ АН УССР*, **74-15Е**, Киев, 1974.
271. В сб. *Advances in Mass Spectrometry*, v. 6, A. R. West, ed., Applied Science Publ. Barking, Essex, 1974, p. 259—335.
272. Н. Д. Чувылкин, Г. М. Жидомиров, В. В. Казанский, *II Советско-французское совещание по катализу*, Киев, 1974.

Чехословацкая Академия наук
Институт физической химии и электрохимии
им. Я. Гейровского