

УДК 541.124

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ  
СТОЛКНОВЕНИЙ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ  
КЛАССИЧЕСКИХ ТРАЕКТОРИЙ**

*Гольденберг М. Я., Кузнецов Н. М.*

Обзор посвящен методам моделирования атомно-молекулярных столкновений и химических реакций на основе расчета классических траекторий и применению таких методов к исследованию динамических и кинетических закономерностей бимолекулярных и мономолекулярных реакций. Обсуждаются способы задания и анализа поверхностной потенциальной энергии, методы расчета траекторий в многомерном фазовом пространстве и статистической обработки численного эксперимента (выборка начальных данных, вычисление функции распределения активной молекулы по временам жизни и др.).

Библиография — 154 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение. Постановка задачи молекулярной динамики . . . . .	1075
II. Методы исследования внутримолекулярного движения с помощью классических траекторий . . . . .	1077
III. Динамическое поведение молекул и кинетические закономерности реакций . . . . .	1082

**I. ВВЕДЕНИЕ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

В настоящее время быстро развиваются экспериментальные и теоретические исследования кинетики химических процессов на микроскопическом уровне. Изучаются обмен энергией между различными степенями свободы при столкновении молекул и внутримолекулярное движение как составные элементы химических реакций и релаксационных процессов. Постановка проблемы тесно связана с практическими задачами неравновесной химической кинетики — определением констант скорости быстро протекающих процессов и роли различных степеней свободы в кинетике химических реакций, протекающих в сильных ударных волнах и волнах разрежения, при направленном внешнем воздействии на отдельные степени свободы реагирующих молекул и т. д. С другой стороны, данные о константах скорости реакций для таких процессов с использованием современных методов диагностики начальных, промежуточных и конечных состояний реагирующего газа являются экспериментальной основой для решения проблемы.

В теории наряду с квантовомеханическими расчетами вероятности элементарных переходов широкое развитие и применение получают численные методы решения уравнений молекулярного движения — методы молекулярной динамики. В строгой постановке задачи движение изолированной молекулы как целого и ее составных частей описывается, как известно, уравнением Шредингера, в котором учитывается взаимодействие всех электронов и ядер. Молекулярная динамика в широком смысле имеет дело с движением как ядерной, так и электронной подсистем. Однако для решения большого класса задач молекулярной динамики и химической кинетики достаточно определить только движение ядер. При этом электронная подсистема играет роль силового поля, в котором движутся ядра, и рассмотрение электронной подсистемы нужно лишь для того, чтобы найти это поле.

В адабатическом приближении Борна — Оппенгеймера движение электронов и ядер можно рассматривать раздельно. При этом эффективное взаимодействие ядер определяется поверхностью потенциальной

энергии (ППЭ), зависящей от межъядерных расстояний и от квантового состояния электронной подсистемы. Условия применимости адабатического приближения определяются разностью энергий электронных термов, скоростью движения ядер и характеризуются величиной параметра Месси [1].

Движение ядер в потенциальном поле можно исследовать методами классической механики. Определить, какую ошибку вносит классическое приближение, можно путем сравнения решений квантовой и классической задачи движения. Подробный анализ перехода к классическому пределу в теории молекулярных столкновений выполнен в работе [2].

В работах [3—11], например, на основе модельных ППЭ типа ЛЭПС<sup>1</sup> динамическая задача решается в рамках классических уравнений движения и квантовомеханически. Эти два типа решений использованы для расчета вероятности элементарных переходов с различными усреднениями по начальным и конечным состояниям. Из работ [3—11] следует, что для «разумных» ППЭ с высоким активационным барьером усредненные параметры процессов, вычисленные в классическом приближении и квантовомеханически, различаются мало. Исключение составляют процессы, запрещенные классически, например, такие, как туннелирование и надбарьерное отражение. Эти процессы протекают с участием легких атомов и существенны в кинетике реакций, протекающих при низких температурах. Для широкого класса реакций в диапазоне тепловых энергий  $\sim 1000$  К классическое приближение оказывается удовлетворительным.

В динамической теории Слэттера [15] молекула рассматривается как набор классических гармонических осцилляторов. Такая модель допускает аналитическое исследование, однако гармоническое приближение не дает даже качественно правильного представления о характере и скорости внутримолекулярного перераспределения энергии, локализации ее на координате реакции и т. д. В современной молекулярной динамике рассматриваются модели, учитывающие по возможности реальные взаимодействия в молекуле. Численное исследование таких моделей с помощью машинных расчетов является современной «экспериментальной» базой для динамической теории. Динамические расчеты для молекулы, состоящей более чем из двух ядер, даже в рамках классического описания, так называемого метода классических траекторий, возможны лишь с привлечением самых современных вычислительных средств. Объем вычислений настолько велик, что успешное решение задач даже на самых лучших ЭВМ возможно лишь при использовании новых эффективных методов вычислительной математики.

В последние десятилетие опубликован ряд обзоров по методам численного моделирования молекулярной динамики на основе расчетов классических траекторий [16—20]. Предлагаемый обзор включает в себя последние достижения в этой области и дает возможность ознакомиться с достигнутыми результатами. Вторая глава обзора посвящена методам моделирования атомно-молекулярных столкновений и химических реакций с использованием классических траекторий, а в третьей главе рассмотрено применение таких методов к исследованию динамических и кинетических закономерностей биомолекулярных и мономолекулярных реакций.

<sup>1</sup> Потенциал ЛЭПС [12—14] назван по фамилиям его создателей (Лондон — Эйринг — Поляни — Сато). Это эмпирический потенциал со многими подгоночными параметрами. В 1929 г. была предпринята попытка построения потенциальных поверхностей трех атомов водорода. В дальнейшем в потенциал был введен ряд эмпирических параметров и он все больше утрачивал свое квантовомеханическое содержание. В настоящее время потенциал ЛЭПС широко используется для описания трехчастичного взаимодействия.

## II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ КЛАССИЧЕСКИХ ТРАЕКТОРИЙ

В разработке методов численного решения задач молекулярной динамики в рамках классических уравнений движения можно выделить три основных раздела.

1. Задание ППЭ. Для сложных молекул в настоящее время невозможно численно решить уравнение Шредингера даже на современных ЭВМ, поэтому число неэмпирических расчетов ППЭ, выполненных к настоящему времени, весьма незначительно. Обычно используются такие модельные поверхности, которые адекватно описывают молекулярную систему в асимптотических областях фазового пространства. Модели правильно отражают энергетику основных каналов реакции, частоты колебаний и геометрию исходной молекулы и продуктов реакции. На основе таких ППЭ можно выявлять общие закономерности динамического поведения молекулярных систем и разрабатывать методы численного моделирования динамических процессов.

2. Задание начальных условий. Для того, чтобы получить кинетические закономерности из анализа молекулярной динамики, необходимо рассматривать набор траекторий, соответствующий статистическому характеру начальных данных реального физического эксперимента. В то же время число траекторий не должно быть очень большим, так как расчет каждой траектории требует значительных затрат машинного времени. Это предъявляет особые требования к процедуре задания начальных данных.

3. Выбор эффективного численного алгоритма решения классических уравнений движения, который должен обеспечить надежное вычисление траекторий движения на больших временах интегрирования. Решения этих уравнений имеют, как правило, большой разброс характеристических времен и являются осциллирующими функциями, и в то же время должны сохранять неизменными интегралы движения. Все это требует разработки специальных численных методов для расчета траекторий.

Существует несколько возможностей адекватного описания ППЭ. Одна из них основана на расчетах *ab initio* потенциала в ограниченной области конфигурационного пространства.

Авторы работы [21] для нахождения динамических характеристик реакции:  $\text{H}^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^- + \text{H}^-$  использовали *ab initio* потенциал в малой области переходного состояния и вычисляли классические траектории движения с малой поступательной энергией вдоль координаты реакции. Такой выбор начальных условий в области переходного состояния приводит к быстрому распаду, и движение рассматривается в ограниченной области конфигурационного пространства. Этот, безусловно, очень интересный метод, к сожалению, не позволяет анализировать динамику реакции во всем фазовом пространстве.

В работах [22, 23] по некоторым опорным точкам, в которых потенциальная энергия вычислялась путем численного решения уравнения Шредингера, и по асимптотическому поведению потенциала построена полиномиальная поверхность, так называемый сплайн [24]. Такая аппроксимация дает возможность гибко варьировать ППЭ (сохраняя ее значения в опорных точках и общую структуру) и, следовательно, получать детальную информацию о влиянии формы ППЭ на динамику и кинетику реакции.

Как уже отмечалось, при классическом описании динамики молекул обычно используется адиабатическое приближение Борна — Оппенгеймера. Однако некоторые молекулярные процессы оказываются существенно неадиабатическими, что также можно учитывать в динамическом подходе. В работах [25—30] учитываются взаимодействия между двумя адиабатическими термами. Классическая задача решается сначала на одной потенциальной поверхности, но в области достаточного сближения или пересечения поверхностей принимается во внимание вероятность перехода на другую ППЭ, рассчитанная по формуле Ландау — Зинера [1].

Дальнейшее классическое движение до следующих линий пересечения происходит на прежней и новой ППЭ с вероятностями соответственно  $1-P$  и  $P$  и т. д. Такой способ учета неадиабатичности применим, если отрезок классической траектории, на котором вероятны переходы с одной ППЭ на другую, можно считать достаточно малым.

Первые задачи, которые решались методом классических траекторий, относятся к бимолекулярным процессам столкновения атома с двухатомной молекулой [31–33]. Эти процессы являются частным случаем задачи трех тел. Вследствие относительно небольшой размерности фазового пространства для системы трех тел удается проводить достаточно подробное численное исследование траекторий на ЭВМ. В настоящее время наибольшие успехи в области численного расчета классических траекторий и их анализа достигнуты в исследовании трехчастичной задачи.

Подробно метод классических траекторий для изучений столкновения атом — двухатомная молекула изложен в [34] на примере расчета реакции обмена:  $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ . В работе детально описан выбор системы координат, в которой рассчитываются классические траектории. Начальные условия для расчета траекторий выбираются так, чтобы в максимальной степени воспроизвести квантовые состояния реагентов. Приведены уравнения, устанавливающие связь между начальными и конечными квантовыми состояниями системы и классическими переменными.

При статистической обработке расчетов отдельных траекторий можно получать кинетическую информацию различной степени детальности. На первом этапе определяется вероятность реакции и через нее — полное сечение реакции как функция начальных состояний реагентов и конечных состояний продуктов. Затем вычисляется константа скорости реакции как интеграл от полного сечения реакции при определенном распределении начальных состояний реагентов. Для вычисления термической (равновесной) константы скорости учитывается максвелловское распределение молекул по скорости и Больцмановское распределение по внутренним начальным состояниям.

Очевидно, что результаты динамических расчетов аналогичным образом могут быть использованы и для вычисления констант скорости в неравновесных условиях, например при различных температурах для различных степеней свободы и при других заданных отклонениях от максвелл-больцмановского распределения. Это позволяет, в частности, рассматривать методами классических траекторий неравновесные процессы, происходящие в верхних слоях атмосферы, а также в лабораторных условиях при возбуждении молекулярных степеней свободы в лазерах или при лазерном возбуждении газа, в сильных ударных волнах, при химической активации и т. д.

В работе [35] развита методика расчета четырехцентровой задачи. Специальный выбор системы координат и начальных условий позволяет изучать столкновения: атом — атом; атом — двухатомная молекула; атом — трехатомная молекула; двухатомная молекула — двухатомная молекула. С помощью развитой методики подробно изучены различные механизмы реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2$ ; вычислена константа скорости реакции рекомбинации  $\text{I} + \text{I} + \text{H}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$ , которая хорошо совпала с экспериментальной константой.

Область применения указанных выше методик ограничена системами с небольшим числом атомов, участвующих в реакции. Поэтому эти методы не могут быть применены к реакциям многоатомных молекул.

В работе [36] предложен метод, позволяющий исследовать динамику и кинетику химических реакций с участием многоатомных молекул. В рамках предложенных схем моделирования можно изучать различные механизмы распада возбужденных молекул и задавать условия селективной и термической активации. Метод эффективного задания начальных условий в случае моделирования распада многоатомной молекулы, проходящего через барьер активации, состоит в следующем: начало каждой траектории выбирается в области фазового пространства, соответствующей активированному комплексу, и дважды рассчитываются траек-

тории с этими начальными условиями (один раз с прямым, а второй — с обратным ходом времени). При «склеивании» этих двух траекторий получается траектория движения молекулы, приводящая к распаду. Такое задание начальных условий обеспечивает эффективную выборку траекторий, ведущих к распаду, и позволяет вычислить для каждой траектории максимальное время спонтанного распада. С помощью этого метода можно моделировать реакции вида:  $(AB)^* \rightarrow A + B$ ;  $A + BC \rightarrow (ABC)^* \rightarrow AB + C$ , в том числе и со структурными фрагментами A, B, C. Метод был использован при исследовании распада молекул типа  $N_2O$  и  $CHF_3$ , [37, 38]. Для реализации такого подхода необходимо описать геометрию активированного комплекса. В реакциях с хорошо выраженным барьером активации положение активированного комплекса, как правило, определяется точкой перевала ППЭ. Направления координат реакции в точке перевала совпадают с направлениями, в которых потенциальная энергия убывает.

В динамических исследованиях химических реакций часто встает вопрос о нахождении конфигурации активированного комплекса, пути реакции. В случае, когда известна точка перевала ППЭ и она определяет конфигурацию активированного комплекса, нахождение пути реакции не представляет трудностей. Для этого необходимо провести спуск по поверхности потенциальной энергии из этой точки в долины продуктов и реагентов в направлении координаты реакции. Однако наибольшие трудности представляет поиск точки перевала, так как при локальных методах исследования поверхности трудно различить пути, ведущие к экстремумам и перевалам.

В работе [39] предложен метод локального исследования поверхности, приводящий к нахождению точки перевала. Шаг алгоритма состоит в перемещении по поверхности постоянной энергии в поисках точки, где крутизна подъема наименьшая. Этот метод является математическим обоснованием идеи, предложенной в работе [40]. В [36] разработан другой метод поиска точки перевала ППЭ, основанный в определенном смысле на глобальном исследовании поверхности. Производится сечение ППЭ гиперплоскостью, проходящей через долину продуктов и долину реагентов. Спуск к перевалу начинается из точки сечения, в которой значение потенциальной энергии максимально. Такая процедура является эффективным способом поиска точки перевала ППЭ.

При произвольном выборе начальных условий оказывается, что не все траектории приводят к реакции, т. е. фазовое пространство распадается на реакционно-активные и реакционно-неактивные области. В работах [41—43] в рамках динамических исследований установлено общее условие разделения фазового пространства на такие области для реакций типа  $A + BC \rightarrow AB + C$ . Это условие связано с величиной энергии активации и структурой перевала ППЭ в области активированного комплекса.

В методах классических траекторий при расчете константы скорости реакции используются статистические методы оценки многомерных интегралов. В первых работах по расчету констант для реакций обмена использовалась стандартная процедура Монте-Карло, в которой каждая переменная разыгрывалась случайным образом с присущим ей законом распределения, независимо от других величин [34]. Позже стали появляться работы, в которых развивались подходы для более точных оценок вычисляемых интегралов на основе ограниченного числа выбираемых траекторий. В работе [44] развита схема метода Монте-Карло для моделирования акта трехчастичного взаимодействия. Схема задания начальных условий позволяет выбирать траектории в той части фазового пространства, которая вносит основной вклад в вычисляемые кинетические параметры процесса. С помощью этого метода была рассчитана константа скорости реакции рекомбинации  $H + H + H \rightarrow H_2 + H$ , которая удовлетворительно согласуется с экспериментом в интервале температур 2000—5000 К, а также получены распределения молекул водорода по энергии.

Метод оценки многомерных интегралов для вычисления констант скорости реакций, основанный на неслучайной выборке начальных условий и связанный с использованием корней диофантовых уравнений, развит в работах [45, 46]. Показано, что ошибка в оценке интеграла меньше, чем в стандартном методе Монте-Карло. Это позволяет рассматривать меньшее число траекторий при той же точности оценок интегралов.

В [47] описана статистическая процедура — модифицированный метод моментов, примененная для вычисления функции распределения по временам спонтанного распада возбужденной молекулы. Модификация известного метода моментов состоит в том, что рассматривается не вся область изменения случайной величины, а лишь ее часть. Такая модификация связана с тем, что при анализе функции распределения по временам спонтанного распада возбужденной молекулы получается выборка случайных величин, лежащая в ограниченном временном интервале, хотя истинной областью изменения времени спонтанного распада является вся положительная полуось.

В работах [48, 49] развита процедура выборки начальных условий (importance sampling) позволяющая уменьшить ошибку при оценке многомерных интегралов. Вычислены константы скоростей бимолекулярных реакций:  $F + H_2$ ,  $C + H_2$  и  $O(^3P) + H_2$  стандартным методом и с использованием предложенной процедуры выборки, которая оказалась более эффективной.

Для того, чтобы избежать прямого вычисления многомерных интегралов, в [50—52] используется разложение дифференциального сечения рассеяния в ряд по полиномам Лежандра. Коэффициенты разложения определяются статистическими методами. В этом случае вычисление многомерного интеграла сводится к статистическим оценкам дискретного набора одномерных величин. Показано, что этот метод, в отличие от методов прямого вычисления многомерных интегралов, не ведет к потере информации при усреднении в малых углах. Работы [53—57], посвященные расчетам констант скорости реакций путем вычисления потоков через критическую поверхность в фазовом пространстве, основаны на вариационной теории Кекка [58].

Методами молекулярной динамики наряду с оценкой кинетических параметров можно проверить предположения, которые делаются в статистических теориях. Динамические расчеты позволяют проверить гипотезу о равновесном распределении активных молекул в области переходного комплекса, а также вычислять коэффициент трансмиссии, т. е. проверить предположение о константе скорости как о потоке изображающих точек через критическую поверхность в направлении продуктов реакции, и, наконец, проверить предположение о статистическом характере перераспределения энергии в активной многоатомной молекуле.

Отметим ряд работ [59—63], в которых результаты метода классических траекторий сравниваются с результатами, полученными из статистических теорий с теми же ППЭ. Эти исследования показывают, что в случае простой структуры поверхности без резких изгибов, подъемов и спусков получается хорошее совпадение результатов статистической и динамической теорий.

В последнее время появились работы, в которых рассматривается связь между перераспределением энергии и устойчивостью классического движения [64—66]. В качестве критерия степени статистичности системы используется функция, аналогичная функции Ляпунова, описывающая поведение специально сконструированного расстояния между траекториями. Статистическое перемешивание энергии проявляется в экспоненциальном росте этого расстояния. Показано, что степень эргодичности системы определяется характером ППЭ.

Подробно динамический анализ статистического поведения молекулярных систем проведен в работах [67, 68]. Степень эргодичности многоатомной молекулы характеризуется спектрами автокорреляционных функций обобщенных импульсов нормальных колебаний, получаемых при расчете классических траекторий. Площадь спектра определяет

энергию данной нормальной моды, по виду спектра во времени можно охарактеризовать процессы перераспределения энергии внутри молекулы. При малых энергиях молекула ведет себя как набор слабосвязанных гармонических осцилляторов и спектры состоят из дискретных линий, а при больших энергиях в спектрах появляются дополнительные линии и непрерывный фон.

Метод автокорреляционных функций применен к исследованию динамики внутримолекулярного перераспределения энергии в модели молекул  $CD_3X$ , где  $X=H, Cl$ . Использовались различные ППЭ, моделирующие реакцию с активационным барьером и без него. Начальное возбуждение молекулы соответствовало химической или термической активации. Найдено, что возможность раундомизации начального распределения энергии активной молекулы зависит от характерных особенностей ППЭ и полной энергии системы. Распределение энергии в продуктах равновесно, если ППЭ не имеет барьера в выходном канале, а также в случае сильного межмодового взаимодействия.

В работах [69, 70] суммируются результаты исследований по моделированию мономолекулярных реакций сложных молекул. Сформулированы универсальные принципы конструирования модельных ППЭ, позволяющие варьировать равновесную структуру молекулы, силовые постоянные, комбинации масс частиц. Рассмотрены три способа выборки начальных условий в случае многоатомных молекул: 1) селективное возбуждение нормальных мод; 2) равновероятное заполнение фазового пространства с помощью покоординатной выборки; 3) постепенная выборка, когда каждые следующие начальные условия генерируются в зависимости от предыдущих. Два последних способа задания начальных условий при достаточно большом числе испытаний обеспечивают равновероятное заполнение фазового пространства и пригодны для моделирования термической активации. На основе этих принципов в работе [70] проведено исследование мономолекулярного распада  $CD_3Cl$ ; результаты сопоставлены с данными [68]. Показано, что при небольших энергиях возбуждения многоатомный фрагмент  $CD_3$  можно рассматривать как тяжелую бесструктурную частицу.

Следует отметить, что в случае больших размерностей фазового пространства ( $\sim 12-15$  измерений) при моделировании термической активации с помощью равновероятной или постепенной выборки необходимо чрезвычайно большое число начальных точек для равномерного и плотного заполнения фазового пространства траекториями. Для того, чтобы преодолеть трудность, связанную с необходимостью расчета большого числа траекторий, и при этом получить достоверную кинетическую информацию, в работе [71] предложено динамико-статистическое описание возбужденных молекул, которое применяется в случае реакций мономолекулярного распада, идущих без барьера активации. Это описание основано на исследовании устойчивости функции распределения по временам спонтанного распада по отношению к вариации расположения критической поверхности и позволяет, исходя из относительно небольшого числа траекторий, делать заключения о виде этой функции. В рамках такого описания возбужденных молекул можно находить распределения по максимальным временам спонтанного распада.

В заключение отметим, что при динамическом моделировании мономолекулярных реакций, как правило, приходится иметь дело с долгоживущими, по сравнению с периодом молекулярных колебаний, многоатомными системами. Это предъявляет особенно жесткие требования к процедуре численного решения дифференциальных уравнений движения. С целью более эффективного решения классических уравнений движения в [45] предложен алгоритм численного решения системы дифференциальных уравнений, основанный на методе локальной линеаризации. На каждом шаге интегрирования исходная ППЭ аппроксимируется квадратичной формой. Возникающая при этом новая система дифференциальных уравнений является линейной и, следовательно, допускает точное решение. Улучшая аппроксимацию (уменьшая шаг интегрирования),

можно добиваться сходимости нового решения задачи на всем интервале интегрирования. Сохранение аддитивных интегралов движения исходной задачи в пределах заданной точности обеспечивается в численном решении выбором квадратичной формы, аппроксимирующей ППЭ.

В [36] описана процедура, которая позволяет, рассчитывая траектории с определенными начальными данными, одновременно вычислять и близкие траектории, разложив решение уравнения движения в ряд Тейлора по приращениям начальных данных. Это дает возможность получать новые траектории движения при небольших дополнительных вычислительных затратах, что позволяет существенно увеличить статистический материал и тем самым эффективно заполнять начальный фазовый объем. Были проведены сравнения эффективности разработанных программ с наиболее употребительной в таких расчетах процедурой Кутта — Мерсона. Анализ показал, что алгоритм, предложенный в [45], оказывается наиболее эффективным при расчетах длинных (по времени) траекторий движения многоатомных систем с большим разбросом характерных времен.

Практическая реализация различных методов расчета на основе классических траекторий показывает, что варьируя параметры ППЭ и сравнивая результаты моделирования с кинетическими данными, можно конструировать поверхности, адекватно описывающие эксперимент.

### III. ДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОЛЕКУЛ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ

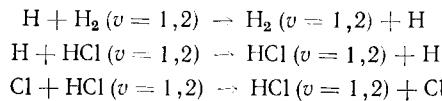
#### 1. Динамика бимолекулярных реакций

Константы скорости химических реакций и времена релаксационных процессов, вычисляемые методом классических траекторий, по-видимому, мало чувствительны к неточностям классического подхода, к неизбежным погрешностям численного интегрирования и деталям ППЭ, так как значения этих величин усредняются по многим траекториям. Однако константы скорости и времена релаксации чувствительны к характерным особенностям ППЭ.

В большом цикле работ Поляни с сотр. [72—82] исследовано влияние локализации барьера ППЭ на характер кинетического поведения молекулярной системы. Для реакции обмена типа  $A + BC \rightarrow AB + C$  вводится классификация участков ППЭ вдоль пути реакции. В зависимости от того, где в основном кинетическая энергия системы превращается во внутреннюю энергию продуктов: при сближении реагентов или при разлете продуктов, ППЭ соответственно называется притягивающей или отталкивающей. В промежуточном случае говорят о смешанной поверхности. Показано, что притягивающие ППЭ характерны для экзотермических реакций, а отталкивающие — для эндотермических. Определены функции распределения энергии между продуктами реакции в зависимости от вида поверхности. Так, для экзотермических реакций притягивающий характер потенциала обусловливает сильное колебательное возбуждение продуктов. Степень колебательного возбуждения продуктов определяется также и соотношением масс реагентов. В этих работах проанализирована также эффективность вращательного и колебательного возбуждений в преодолении барьера активации в зависимости от локализации барьера. Показано, что поступательная энергия реагентов более эффективна в преодолении барьера, чем колебательная, когда барьер расположен в области реагентов. Колебательная энергия реагентов с высокой эффективностью превращается в колебательную энергию продуктов.

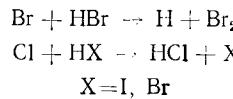
На основе анализа классических траекторий изучено большое число процессов молекулярных столкновений и выявлен ряд кинетических закономерностей. В работе [83] исследованы колебательные переходы в

реакциях замещения:



с использованием потенциала ЛЭПС. Показано, что колебательное возбуждение исходных молекул понижает энергию активации во всех рассмотренных реакциях, причем степень этого понижения зависит от комбинации масс ядер. Показано также, что подобный путь изменения колебательной энергии является эффективным механизмом колебательной релаксации при достаточных концентрациях атомарного газа.

В работах [84—88] исследовались реакции замещения:



и колебательная релаксация  $\text{HCl}$  и  $\text{DCl}$  в собственном газе. Установлено, что скорость реакций увеличивается при предварительном колебательном возбуждении реагентов. Сравнение полученных результатов с экспериментами в молекулярных пучках в целом указывает на хорошее совпадение теории и эксперимента.

Процессам колебательной релаксации и роли колебательной энергии в реакциях замещения посвящены работы [89—95].

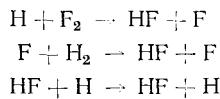
Первые исследования процессов колебательной релаксации двухатомных молекул методом классических траекторий на примере реакции  $\text{O}_2 + \text{Ag}$  проведены [96, 97]. Потенциал молекулы аппроксимировался методом Ридберга — Крайна — Риса. Рассчитывались вероятности изменения колебательных состояний и диссоциации молекул в широком диапазоне температур от 1000 до 20 000 К. В этом температурном диапазоне вероятность одно- и двухквантовых переходов уменьшается с увеличением номера колебательного уровня  $n$  и при  $n \geq 20$  не зависит от температуры. Получено удовлетворительное согласие результатов проведенных расчетов с экспериментами по рассеянию в молекулярных пучках и прямыми измерениями времени релаксации.

Авторы работы [98] методом классических траекторий исследовали релаксационные процессы в системе  $\text{Br}_2 - \text{Ag}$ . Рассматривалось влияние молекулярного вращения на скорость колебательной релаксации. Для рассмотренной системы  $V - R$ -обмен оказался эффективнее, чем  $V - T$ -обмен. В работе проведено сравнение результатов, полученных с моделями «дышащей» и «шероховатой» сфер [99], и даны рекомендации по использованию этих моделей.

Следует также отметить работы [100—109], посвященные процессам перераспределения колебательной, вращательной и поступательной энергии возбужденных двухатомных молекул ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{KBr}$ ) в собственной атмосфере или в атмосфере инертного газа ( $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$ ). Для этих процессов рассчитаны дифференциальные сечения переходов как функций колебательных и вращательных квантовых чисел и полные сечения переходов из заданных квантовых состояний. Оценено поведение этих сечений в зависимости от вариации ППЭ. Показано, что полное сечение менее чувствительно к подобным вариациям, чем дифференциальное. Изучена зависимость вероятности колебательно-вращательного перехода и характерного времени колебательной релаксации от начальной колебательной энергии этих двухатомных молекул и от температуры среды. Оценено граничное значение полной энергии столкновения, при котором вращательную релаксацию двухатомной молекулы можно рассматривать в приближении жесткого ротора.

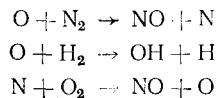
Использование метода классических траекторий для модельного описания межатомного взаимодействия в молекулярных системах проведено в работах [99, 110—112].

Серия работ [113—116] посвящена реакциям:



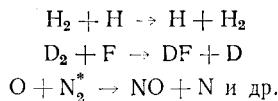
и реакциям их дейтерозамещенных аналогов. Вычислены дифференциальные сечения реакций, константы скорости дезактивации, найдено распределение энергии по продуктам, и исследована роль поступательной и вращательной энергии в процессе реакции. Показано, что в реакции дезактивации HF и DF колебательная энергия в основном переходит в поступательную энергию продуктов, т. е. релаксация идет по  $V-T$ -механизму; по мере увеличения вращательной энергии все больший вклад в дезактивацию вносит  $V-R-T$ -механизм.

В работе [117] исследована связь колебательного состояния молекулы с характеристиками реакционного рассеяния на примере реакций:



Получена аналитическая зависимость константы скорости от начальной колебательной энергии двухатомной молекулы и поступательной температуры.

Отметим также работы [118—126], в которых на основе численного решения классических уравнений движения с использованием метода Монте-Карло найдены константы скоростей реакций, угловые и энергетические распределения продуктов ряда реакций для трехатомных систем:

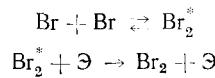


Исследованы также изотопические эффекты и зависимость кинетических параметров от вида ППЭ.

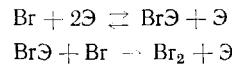
Метод классических траекторий можно использовать для анализа механизма реакций в зависимости от характера ППЭ. Из решения динамической задачи определяется механизм реакции, соответствующий данной ППЭ. Возможно также решение обратной задачи: построение ППЭ, которая соответствовала бы установленному экспериментальному механизму.

Серия работ [127—131] посвящена изучению механизма реакции на основе динамических расчетов. Исследована реакция рекомбинации:  $\text{Br} + \text{Br} + \mathcal{E}$  (где  $\mathcal{E} = \text{He}, \text{Ar}, \text{Xe}$ ), протекающая

а) по механизму передачи энергии:



б) по механизму радикально-молекулярного комплекса:



Показано, что в атмосфере He преобладает первый механизм, а в атмосфере Ar и Xe — второй. Одновременный учет этих двух механизмов позволил удовлетворительно согласовать расчеты с экспериментальными данными. Динамические расчеты показали, что при протекании реакции по механизму передачи энергии предэкспоненциальный множитель константы скорости практически не зависит от температуры, а в случае преобладания радикально-молекулярного механизма — падает с ростом температуры.

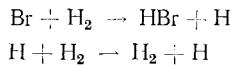
Работа [132] является примером определения параметров ППЭ по экспериментальным данным. В ней решена задача нахождения (пара-

метров) ППЭ в форме ЛЭПС для реакции  $O + H_2 \rightarrow OH + H$  с помощью минимизации целевой функции  $\Phi = \ln(k_p/k_s)$ , где  $k_p$  — константа скорости реакции, рассчитанная с помощью метода классических траекторий, а  $k_s$  — экспериментальная константа.

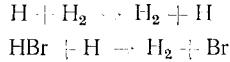
В работах [133—135] восстановлены ППЭ для четырех классов заданных механизмов химических реакций обменного типа  $A + BC \rightarrow AB + C$ . Выявлены влияние особенностей ППЭ на распределение продуктов реакции по энергиям и закономерности реакционного рассеяния.

Работа [37] посвящена моделированию распада линейной молекулы типа  $N_2O$ . Цель работы состояла в нахождении функции распределения времени спонтанного распада молекулы и исследовании вопроса о распределении энергии по продуктам реакции. Определена функция распределения по максимальным временам спонтанного распада. Обработка численного эксперимента показала, что функция распределения имеет два максимума. Первый максимум соответствует траекториям упругого рассеяния. Оставшиеся траектории описывают поведение возбужденной молекулы. Функция распределения по максимальным временам жизни  $f_m(\tau)$  для этих траекторий удовлетворительно аппроксимируется гамма-распределением. Показано, что  $f_m(\tau)$  зависит от начальной кинетической энергии колебательных степеней свободы и кинетической энергии вдоль координаты реакции. В рамках принятой модели начальная кинетическая энергия колебательных степеней свободы, включая и координату реакции, в среднем переходит во внутреннюю энергию молекулы  $N_2$ , а энергия вращения в среднем переходит в кинетическую энергию относительного движения продуктов.

В работах [136, 137] проведено подробное динамическое исследование реакций:



Результаты расчетов сопоставлены с результатами статистической теории для этих реакций. Методом классических траекторий рассчитывалась вероятность реакции  $P_r$ . Вычислялась также вероятность  $P_s$  достижения системой переходного состояния, которая сравнивалась с вероятностью реакции, полученной методом переходного состояния  $P_{ts}$ . Показано, что трансмиссионный коэффициент  $P_r/P_s$  и распределение активных молекул в области переходного состояния существенно зависят от структуры ППЭ и, в особенности, от локализации барьера. Найдена функция распределения активных молекул в области переходного состояния. Для эндотермической реакции с относительно малым барьером, находящимся в долине продуктов, получены следующие соотношения вероятностей:  $P_{ts} > P_r \simeq P_s$ . Для обратной реакции ( $H + HBr \rightarrow Br + H_2$ ) справедливо соотношение:  $P_{ts} \simeq P_s < P_r$ . Для эндотермической реакции с барьером, расположенным в долине продуктов, трансмиссионный коэффициент близок к единице, но функция распределения активных молекул при равновесном состоянии реагентов отлична от равновесной. В случае экзотермических реакций с барьером в долине реагентов



картина обратная: трансмиссионный коэффициент меньше единицы, а распределение — равновесно.

## 2. Динамика мономолекулярных реакций

Исследование мономолекулярных реакций численными методами посвящено большое количество работ. В работе [138] подробно сформулированы задачи теории мономолекулярных реакций, которые могут быть решены методом классических траекторий. Одной из таких задач является вычисление функции распределения  $f(\tau)$  по временам  $\tau$  спонтанного распада молекулы. В статистической теории РРКМ (Райса —

Рамспергера — Касселя — Маркуса) [139] предполагается, что эта функция имеет экспоненциальный вид для значений  $\tau$ , больших среднего периода колебания термически активированной молекулы. Проверка спрятанности такого предположения и вычисление  $f(\tau)$  для конкретной молекулы в зависимости от характера активации и параметров потенциала является одной из основных задач молекулярной динамики, которая может быть успешно решена методом классических траекторий. К этой проблеме очень тесно примыкает вопрос о применимости моделей слабосвязанных гармонических осцилляторов и свободного перераспределения энергии между нормальными колебаниями.

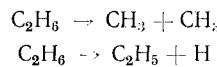
Влияние начального колебания на вид функции  $f(\tau)$  в зависимости от принятой модели потенциала исследован в [140] на примере диссоциации трехатомной молекулы. Расчет проведен для двух моделей потенциала — гармонического и ангармонического. Рассмотрено также два типа начальных состояний: 1) случайное начальное распределение полной внутренней энергии; 2) в начальный момент времени полная внутренняя энергия отлична от нуля и случайно распределена только кинетическая энергия. Показано, что в первом случае функция  $f(\tau)$  экспоненциально убывает с ростом  $\tau$  при любом из двух потенциалов, а во втором — эта функция имеет отчетливо выраженный максимум для гармонического потенциала и размытый — для ангармонического.

В работе [141] исследовано влияние ангармоничности на процессы межмодового обмена энергией в мономолекулярных реакциях на примере трехатомной молекулы  $\text{CO}_2$ . Энергии связей в этой молекуле аппроксимировались гармоническим потенциалом и потенциалом Морзе. Начальные условия задавались так, что молекула обладала полным моментом, равным нулю. Взаимодействие между вращательным и колебательным движением оказалось больше в случае ангармонического потенциала.

В [142] изучен и обмен энергией между модами нормальных колебаний трехатомных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{ClNO}$  при начальном возбуждении различных колебательных и вращательных степеней свободы. Расчеты показали, что при энергиях возбуждения порядка одного колебательного кванта обмен энергией между модами не происходит. По мере роста начальной энергии колебаний энергия каждой из мод перестает сохраняться, причем амплитуда и скорость ее изменения увеличиваются.

В [143—145] исследован спонтанный распад молекул  $\text{X}-\text{C}-\text{C}-\text{X}$ , где  $\text{X}=\text{H}, \text{Cl}$ . Энергии валентных связей для такого типа молекул аппроксимировались потенциалами Морзе, а энергия изгибаания — потенциалами, квадратичными по угловым переменным. Вычислена функция  $f(\tau)$  при различном начальном возбуждении молекулы. При равновероятном распределении заданной энергии по начальным состояниям функция распределения имеет экспоненциальный вид, т. е. распад носит статистический характер. В случае начального возбуждения отдельных связей функция  $f(\tau)$  оказалась немонотонной. Как правило, разрывалась одна из первоначально возбужденных связей. Если молекула живет достаточно долго, то такое возбуждение переходит в равновероятное, и распад молекулы становится статистическим. По положению максимума функции  $f(\tau)$  можно определить временной интервал нестатистического поведения системы. Если максимум соответствует значению  $\tau$ , значительно меньшему, чем среднее время жизни молекул, то длительность стадии нестатистического поведения системы не существенна по сравнению с временем распада.

В работах [146, 147] на примере реакций мономолекулярного распада:

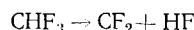


изучены процессы внутримолекулярного перераспределения энергии и найдена функция  $f(\tau)$ . Расчет методом классических траекторий и статистическая теория для рассматриваемых реакций дают результаты, не

совпадающие друг с другом. Авторы этих работ приходят к выводу о важной роли динамических эффектов в процессах внутримолекулярной релаксации и мономолекулярного распада. Аналогичные выводы делаются и на основе изучения распада молекулы метилизоцианида [148—150].

В работе [71] динамико-статистическое описание применено для моделирования мономолекулярного распада возбужденной молекулы типа  $\text{CH}_2\text{FI}$  распад которой приводит, как известно [151], к возникновению энергетических разветвлений в реакциях фторирования иодистого метиля. Для этой системы получена функция распределения по временам жизни при химической активации. Эта функция имеет максимум и хорошо описывается гамма-распределением. С помощью статистической обработки эксперимента найдены значения коэффициентов гамма-распределения, определена их зависимость от параметров потенциала. Показано, что вариация свободных параметров потенциала, не меняющая основных характеристик невозбужденной молекулы, влияет на константу скорости диссоциации по связи С—I. Найдены значения этих параметров, отвечающие максимальной скорости диссоциации.

Распад пятиатомной молекулы  $\text{CHF}_3$  по бирадикальному механизму



с заданием начальных условий на активационном барьере моделировался в работе [38]. Распад по бирадикальному механизму является типичным для целого класса мономолекулярных реакций и играет важную роль в цепных реакциях [152]. Моделирование распада с образованием многоатомных фрагментов представляет и самостоятельный интерес. Особенностью использованной в [38] модели является то, что квадратичная форма, аппроксимирующая ППЭ, имеет в точке перевала два отрицательных собственных значения, т. е. существует как бы «двумерная» координата реакции. Проведены численные исследования динамики распада по «двумерной» координате реакции. Даже в случае такой модели удалось подтвердить представление о том, что для реакций с ярко выраженным активационным барьером положение активированного комплекса определяется точкой перевала ППЭ. При этом координатам реакции соответствуют собственные векторы квадратичной формы, аппроксимирующей ППЭ в точке перевала, имеющие отрицательные собственные значения. Исследовано распределение энергии по продуктам реакции. Расчеты показали, что большая часть энергии, освобождающейся при распаде  $\text{CHF}_3$ , идет на образование колебательно-возбужденной молекулы HF. Молекула  $\text{CF}_2$  оказывается практически невозбужденной.

\* \* \*

Реализация метода расчета классических траекторий на ЭВМ дала возможность получить ответы на ряд очень важных вопросов динамики многоатомных систем, решение которых прежде не представлялось возможным.

Анализ приведенного литературного материала показывает, что изучение атомно-молекулярных столкновений и внутримолекулярного движения методом классических траекторий является перспективным для широкого класса химических реакций.

Число публикаций, связанных с расчетами классических траекторий, быстро растет. Это объясняется расширением парка ЭВМ, увеличением их мощности, совершенствованием техники моделирования и реальной возможностью получить достаточно детальные сведения об элементарном химическом акте.

Накопление большого материала по исследованию различных классов реакций с разными поверхностями потенциальной энергии дает возможность установить общие связи между основными законами кинетического процесса и характерными особенностями ППЭ. Это, в свою очередь, способствует созданию более совершенных моделей ППЭ.

Можно полагать, что успехи квантовой химии в скором времени приведут к значительному расширению класса ППЭ, найденных с достаточной точностью неэмпирическими (*ab initio*) или полуэмпирическими методами [153, 154]. Кинетические данные, полученные на основе динамических расчетов с такими ППЭ для простейших молекулярных систем, могут быть столь же надежными, как и прямые лабораторные измерения.

## ЛИТЕРАТУРА

- Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
- Miller W. H. *Adv. Chem. Phys.*, 1974, v. 25, p. 69.
- Rankin C. C., Light J. C. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 1701.
- Russell D., Light J. C. *Ibid.*, 1969, v. 51, p. 1720.
- Tyson J. J., Saxon R. P., Light J. C. *Ibid.*, 1973, v. 59, p. 563.
- Schatz C. C., Bowman J. M., Kuppermann A. *Ibid.*, 1975, v. 63, p. 674.
- Augustin S. D., Miller W. H. *Chem. Phys. Letters*, 1974, v. 28, p. 149.
- Patengill M. D. *Ibid.*, 1975, v. 36, p. 25.
- Truhlar D. G., Merrick J. A., Duff J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 6771.
- Essen H., Billing G. D., Baer M. *Chem. Phys.*, 1976, v. 17, p. 445.
- Connor J. N. L., Jakubits W., Lagane A. *J. Phys. Chem.*, 1979, v. 83, p. 73.
- London P. *Electrochem.*, 1929, B, 35, p. 552.
- Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1948.
- Sato S. *J. Chem. Phys.*, 1955, v. 23, p. 592.
- Slater N. B. *Theory of Unimolecular Reaction*. New York: Ithaca, 1959.
- Банкер Д. Метод классических траекторий. В кн.: Вычислительные методы в физике атомных и молекулярных столкновений. Ред. Олдер Б., Ференбах С., Ротенберг М. М.: Мир, 1974, с. 277.
- Porter R. N. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1974, p. 317.
- Kuntz P. J. In: *Interaction between Ions and Molecules*. New York — London: Acad. Press, 1975, p. 123.
- Porter R. N., Raff L. M. In: *Dynamics of Molecular Collisions*, part B. New York — London: Plenum Press, 1976, p. 1.
- Levine R. D., Bernstein R. B. *Molecular Reactions Dinamica*. Oxford: Clarendon Press, 1974.
- Leforestier C. *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 68, p. 4406.
- McLanghlin D. R., Thompson D. L. *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 4393.
- Gray S. K., Wright J. S. *Ibid.*, 1977, v. 66, p. 2867.
- Стечкин С. Б., Субботин Ю. Н. Сплайны в вычислительной математике. М.: Наука, 1976.
- Havemann U., Zülicke L., Nikitin E. E., Zembekov A. A. *Chem. Phys. Letters*, 1974, v. 25, p. 487.
- Гордеев Е. П., Лебедев Н. В., Уманский С. Я. *Докл. АН СССР*, 1977, т. 232, с. 110.
- Никитин Е. Е., Зембеков А. А., Хавеманн У., Цюлике Л. Химия плазмы. 1979, вып. 6, с. 3.
- Caretz B., Rulinson M., Steinfield J. I. *Chem. Phys. Letters*, 1974, v. 28, p. 120.
- Chapman S., Preston R. J. *Chem. Phys.*, 1974, v. 60, p. 650.
- Evers C. *Chem. Phys.*, 1977, v. 21, p. 355.
- Wall F. T., Hiller L. A., Mazur J. *J. Chem. Phys.*, 1958, v. 29, p. 255.
- Wall F. T., Hiller L. A., Mazur J. *Ibid.*, 1961, v. 35, p. 1284.
- Blais N. S., Bunker D. L. *Ibid.*, 1963, v. 39, p. 316.
- Karplus M., Porter R. N., Sharma R. D. *Ibid.*, 1965, v. 43, p. 3259.
- Raff L. M., Thompson D. L., Sims L. B., Porter R. N. *Ibid.*, 1972, v. 56, p. 5998.
- Гольденберг М. Я., Кузнецов Н. М., Павлов Б. В. В сб.: Синтез в низкотемпературной плазме. Ред. Полак Л. С., М.: ИНХС АН СССР им. Топчева, 1980, с. 133.
- Гольденберг М. Я., Кузнецов Н. М., Павлов Б. В. *Докл. АН СССР*, 1980, т. 252, с. 384.
- Гольденберг М. Я., Павлов Б. В. Ж. теор. эксперим. химии, 1980, т. 16, с. 673.
- Базилевский М. Б., Шахов А. Г. *Докл. АН СССР*, 1981, т. 257, с. 131.
- Pencir J. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1978, v. 40, p. 1112.
- Laidler K. J., Tan K. J., Wright J. S. *Chem. Phys. Letters*, 1977, v. 46, p. 56.
- Wright J. S., Tan K. J. *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 66, p. 104.
- Wright J. S., Tan K. J., Laidler K. J. *Bunsenges Phys. Chem.*, 1977, B, 81, S. 133.
- Левицкий А. А., Полак Л. С. Химия высоких энергий, 1978, т. 12, с. 291.
- Suzukawa H. H., Thompson D. L., Cheng V. B., Wolfsberg M. J. *Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 4000.
- Suzukawa H. H., Henry H., Wolfsberg M. *Ibid.*, 1978, v. 68, p. 1425.
- Гольденберг М. Я., Павлов Б. В. Численное интегрирование классических уравнений движения для сложных молекул. Черноголовка: Препринт ИХФ АН СССР, 1979, с. 17.
- Faist M. B., Muckerman J. T., Schubert F. E. *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 4087.
- Muckerman J. T., Faist M. B. *Ibid.*, 1979, v. 83, p. 79.
- Truhlar D. G., Blais N. C. *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 67, p. 1532.
- Gislason E. A., Sachs J. G. *Chem. Phys. Letters*, 1977, v. 52, p. 270.

52. *Gislason E. A., Sachs J. G.* Chem. Phys., 1978, v. 33, p. 415.
53. *Jaffe R. L., Anderson J. B.* J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 2224.
54. *Jaffe R. L., Henry J. M., Anderson J. B.* Ibid., 1973, v. 59, p. 1128.
55. *Anderson J. B.* Ibid., 1973, v. 58, p. 4684.
56. *Anderson J. B., Kung R. T.* Ibid., 1973, v. 58, p. 2447.
57. *Henry J. M., Anderson J. B., Jaffe R. L.* Chem. Phys. Letters, 1973, v. 20, p. 138.
58. *Keck J. C.* Adv. Chem. Phys., 1967, v. 13, p. 85.
59. *Koepli G. W., Karplus M. J.* Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 4667.
60. *Pechukas J. P., McLafferty F. J.* Ibid.: 1973, v. 58, p. 1622.
61. *Kay K. G.* Ibid., 1976, v. 65, p. 3820.
62. *Grimmelman E. K., Lohr L. L.* Chem. Phys. Letters, 1977, v. 48, p. 487.
63. *Truhlar D. G.* J. Chem. Phys., 1979, v. 83, p. 188.
64. *Duff J. W., Brunur P.* Ibid., 1976, v. 65, p. 3566.
65. *Farantos S. C., Murrell J. N.* Chem. Phys., 1981, v. 55, p. 205.
66. *Hünsel K. D.* Chem. Phys. Letters, 1978, v. 57, p. 619.
67. *Marcus R. A., McDonald J. D.* Chem. Phys. Letters, 1977, v. 51, p. 540.
68. *McDonald J. D., Marcus R. A.* J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 2180.
69. *Bunker D. L.* Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1977, B. 81, S. 155.
70. *Bunker D. L., Wright K. R., Hase W. L., Houle F. A.* J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 933.
71. *Веденеев В. И., Воронин А. И., Гольденберг М. Я., Павлов Б. В., Тейтельбойм М. А.* Ж. теор. эксперим. химии, 1979, т. 15, с. 186.
72. *Kuntz A. J., Nemetz E. M., Polanyi J. C., Rosner S. R., Young C. E.* J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 1168.
73. *Polanyi J. C., Wong W. H.* Ibid., 1969, v. 51, p. 1439.
74. *Mok M. H., Polanyi J. C.* Ibid., 1969, v. 51, p. 1457.
75. *Hodson B. A., Polanyi J. C.* Ibid., 1971, v. 55, p. 4745.
76. *Perry D. S., Polanyi J. C.* Canad. Chem. J., 1972, v. 50, p. 3916.
77. *Polanyi J. C.* Acc. Chem. Res., 1972, v. 5, p. 161.
78. *Perry D. S., Polanyi J. C., Woodrow C., Wilson A.* Chem. Phys., 1974, v. 3, p. 317.
79. *Polanyi J. C., Schreiber J. L., Sloan T. T.* Chem. Phys., 1975, v. 3, p. 409.
80. *Pattengill M. D., Polanyi J. C., Schreiber J. J.* Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1976, v. 72, p. 897.
81. *Polanyi J. C., Schreiber J. K.* J. Chem. Soc., Faraday Discuss., 1977, v. 62, p. 267.
82. *Polanyi J. C., Sathyamurthy N.* Chem. Phys., 1978, v. 33, p. 287.
83. *Swith W. M., Wood P. M.* Molecular Phys., 1973, v. 25, p. 441.
84. *White J. M., Thompson D. L.* J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 719.
85. *Thompson D. L.* Acc. Chem. Res., 1976, v. 9, p. 338.
86. *Bass H. E., Kenton L. S., Thompson D. L.* Chem. Phys. Letters, 1976, v. 44, p. 452.
87. *Brown J. C., Bass H. E., Thompson D. L.* J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 479.
88. *Bass H. E., Thompson D. L.* J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 2545.
89. *Thompson D. L.* Ibid., 1974, v. 60, p. 4337.
90. *Whitton W. N., Kuntz P. J.* Ibid., 1976, v. 64, p. 3624.
91. *Schor H., Chapman S., Green S., Zare R. N.* J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 920.
92. *Овчинникова М. Я.* Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 1105.
93. *Johnson B. R., Winter N. W.* J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 4116.
94. *Swith W. M.* Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 126.
95. *Левицкий А. А.* В кн.: Новые аспекты нефтехимического синтеза. М.: ИНХС АН СССР, 1978, с. 102.
96. *Куксенко Б. В., Лосев С. А.* Термофизика высоких температур, 1968, т. 6, с. 794.
97. *Куксенко Б. В., Лосев С. А.* Ж. теор. эксперим. химии, 1969, т. 5, с. 468.
98. *Антипенко Б. М., Смирнов В. А., Тарасенко В. В.* Ж. теор. эксперим. химии, 1978, т. 14, с. 600.
99. *Ступаченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И.* Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965.
100. *Blais N. C., Truhlar D. G.* J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 5335.
101. *Blais N. C., Truhlar D. G.* Ibid., 1977, v. 60, p. 772.
102. *Duff J. W., Blais N. C., Truhlar D. G.* Ibid., 1979, v. 71, p. 4304.
103. *Pattengill M. D.* Ibid., 1976, v. 65, p. 5033.
104. *Pattengill M. D., Bernstein R. B.* Ibid., 1976, v. 65, p. 4007.
105. *Pattengill M. D.* Ibid., 1977, v. 66, p. 1449.
106. *Alper J. S., Gelb A.* Chem. Phys., 1975, v. 11, p. 93.
107. *Alper J. S., Kahn D. S., Gelb A.* Ibid., 1976, v. 17, p. 487.
108. *Matzen M. K., Fisk G. A.* J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 1514.
109. *Nyeland C., Billing G. D.* Chem. Phys., 1978, v. 30, p. 401.
110. *Pattengill M. D., La Budde R. A., Bernstein R. B., Curtiss C. F.* J. Chem. Phys. 1971, v. 55, p. 5517.
111. *Sire E. O., Kohlmaier G. H., Novak E. A.* J. Phys. (B.), 1978, v. 11, p. 3145.
112. *Sire E. O., Kohlmaier G. H., Novak E. A.* Ibid., 1978, v. 11, p. 3165.
113. *Wilkins R. L.* J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2326.
114. *Wilkins R. L.* Ibid., 1973, v. 59, p. 698.
115. *Wilkins R. L.* Mol. Phys., 1974, v. 28, p. 21.
116. *Wilkins R. L.* Ibid., 1975, v. 29, p. 555.
117. *Левицкий А. А., Полак Л. С.* Химия высоких энергий, 1980, т. 14, с. 3.
118. *Ошеров В. И., Ушаков В. Г., Ломакин Л. А.* Реакция обмена в системе  $H_2(v=1) + H$ . Черноголовка: Препринт ИХФ АН СССР, 1977.

119. Лобанов А. П., Сучков А. Ф., Шебеко Ю. М. Химия высоких энергий, 1977, т. 11, с. 395.
120. Выгодская Е. М., Полак Л. С. Физическая химия, 1979, т. 53, с. 562.
121. Kwei G. H., Bojjardi B. P., Sun S. F. J. Chem., Phys., 1973, v. 58, p. 1722.
122. White S. M. J. Chem. Phys., 1975, v. 58, p. 4482.
123. Skui V. N. Ibid., 1975, v. 58, p. 4868.
124. Whitehead S. C. Mol. Phys., 1975, v. 29, p. 177.
125. Sorbie K. S., Murrell S. N. Mol. Phys., 1976, v. 31, p. 905.
126. Thomas L. D. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 5224.
127. Clarke A. G., Burns G. Ibid., 1971, v. 55, p. 4717.
128. Clarke A. G., Burns G. Ibid., 1972, v. 56, p. 4636.
129. Clarke A. G., Burns G. Ibid., 1973, v. 58, p. 1908.
130. Wong W. V., Burns G. Ibid., 1973, v. 58, p. 4459.
131. Chang D. T., Burns G. Canad. J. Chem., 1976, v. 54, p. 1535.
132. Выгодская Е. М., Левицкий А. А., Полак Л. С. В кн.: Полак Л. С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979.
133. Дмитриев В. П., Евсеев А. М. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, с. 541.
134. Дмитриев В. П., Евсеев А. М. Там же, 1976, т. 50, с. 782.
135. Дмитриев В. П., Евсеев А. М. Там же, 1976, т. 50, с. 1327.
136. Morokuma K., Eu B. C., Karplus M. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 5193.
137. Morokuma K., Karplus M. Ibid., 1971, v. 55, p. 63.
138. Bunker D. L. SIAM J. Appl. Math., 1968, v. 16, p. 653.
139. Робинсон П., Холбрук К. А. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975.
140. Baetzold R. C., Wilson D. J. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 4299.
141. Hung N. E., Wilson D. J. Ibid., 1963, v. 38, p. 828.
142. Purr C. A., Kupperman A., Porter R. N. Ibid., 1977, v. 66, p. 2914.
143. Hase W. L., Feng Da Fei. Ibid., 1974, v. 61, p. 4690.
144. Hase W. L., Feng Da Fei. Ibid., 1976, v. 64, p. 681.
145. Sloane S. L., Hase W. L. Ibid., 1977, v. 66, p. 1525.
146. Santomaria J., Bunker D. L., Grant E. R. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 56, p. 170.
147. Grant E. R., Bunker G. L. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 628.
148. Harris H. H., Bunker D. L. Chem. Phys. Letters, 1971, v. 2, p. 433.
149. Bunker D. L., Hase W. L. J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 4621.
150. Bunker D. L. Ibid., 1972, v. 57, p. 332.
151. Веденеев Б. И., Саркисов О. М., Тейтельбойм М. А., Шилов А. Е. Изв. АН СССР. сер. хим., 1974, с. 1044.
152. Vedeneev V. I., Voronin A. I., Tetelbaum M. A. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 34, p. 73.
153. Жидомиров Г. М., Багатурьянц А. А., Абронин И. А. Прикладная квантовая химия. М.: Химия, 1979.
154. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры, т. 2. Ред. Сигнал Дж. М.: Мир, 1980.

Институт химической физики АН СССР,  
Москва