

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И ЗАДАЧИ СОВРЕМЕННОЙ
КВАНТОВОЙ ХИМИИ¹

Соколов Н. Д.

Дан обзор основных достижений и отмечены главные тенденции развития современной квантовой химии. Подчеркнуто усиление связи теоретических и экспериментальных исследований. Проанализированы наиболее актуальные задачи в различных разделах квантовой химии. Рассмотрены электронные оболочки и электронные процессы в молекулах и твердых телах, межмолекулярное взаимодействие, внутримолекулярная динамика, элементарные процессы в газовой и конденсированных фазах, явления, обусловленные неадиабатическим электронно-ядерным взаимодействием. Обсуждены задачи, связанные с разработкой теории применения физических методов исследования в химии, а также задачи прикладной квантовой химии: теоретического материаловедения, квантовой молекулярной биологии. Подчеркнута роль компьютерного моделирования; кратко проанализированы тенденции развития методов квантовой химии.

Библиография — 269 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	177
II. Электронные оболочки	180
III. Динамика движения ядер	184
IV. Неадиабатические электронно-ядерные взаимодействия	190
V. Разработка теорий применения физических методов исследования в химии	192
VI. Прикладные задачи	194
VII. Развитие методов в квантовой химии	196

I. ВВЕДЕНИЕ

Квантовая химия зародилась как наука об электронном строении и превращении молекул в газовой фазе, основанная на квантовой механике. Одновременно эти квантовомеханические методы стали применяться для объяснения спектроскопических и других физических свойств молекул. Эксперимент, однако, требовал от теории объяснения строения, свойств и превращения не только молекул, как таковых, но и веществ в жидком и твердом состояниях. Для решения этих задач, наряду с квантовой механикой, с необходимостью начали привлекаться методы статистической и математической физики и вычислительной математики. Таким образом, современная квантовая химия — обширная наука, лежащая между химией и физикой и имеющая своим предметом теоретическое исследование строения, свойств и превращения веществ на атомно-молекулярном уровне с помощью методов квантовой механики, статистической физики, вычислительной математики и математической физики.

¹ Расширенный текст доклада, прочитанного 2 февраля 1987 г. на Всесоюзном координационном совещании по квантовой химии (Черноголовка).

1. Усиление связи теории с экспериментом

Еще сравнительно недавно при оценке вклада квантовой химии в химическую науку указывалось на то, что она объяснила многие химические явления и закономерности, создала систему понятий и язык современной химии, вложила физический смысл в существовавшие химические представления. Это были действительно крупные достижения. Однако успехи и роль теперешней квантовой химии значительно выше. Она способна не только объяснять, но и предвидеть возможность существования новых химических соединений и материалов, прогнозировать их структуру и свойства, предсказывать новые эффекты, рассчитывать характеристические параметры молекул, недоступные или труднодоступные эксперименту. Квантовая химия оказывается способной решать и более сложные задачи: рекомендовать, например, оптимальный путь синтеза нового соединения с намеченными свойствами, указывать, как в принципе можно измерить какой-либо характеристический параметр или свойство, способствовать планированию нового эксперимента. При этом все чаще решаются задачи в конечном счете очень нужные для практики, для создания новой техники. Все это характеризует новый этап развития квантовой химии. Ее роль в современной химии существенно меняется.

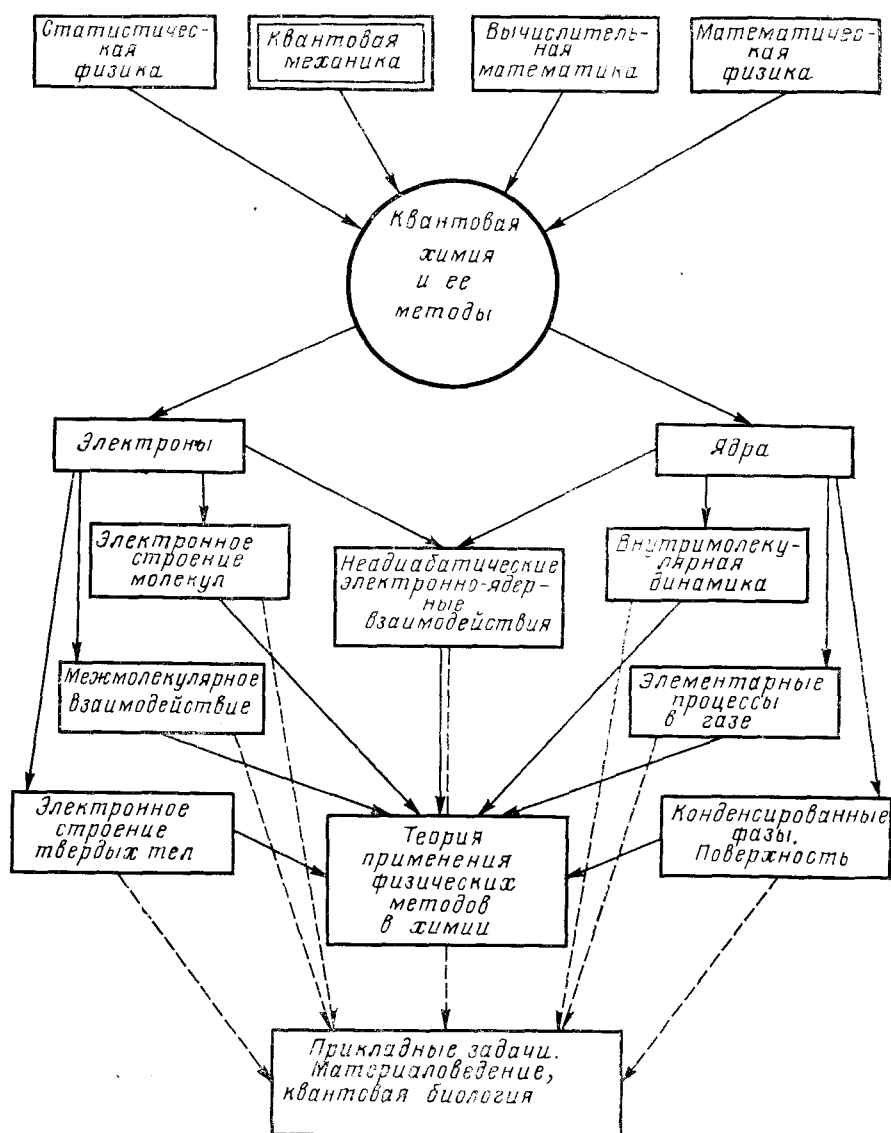
Таким образом, одной из основных тенденций развития современной квантовой химии является усиление связи с экспериментом. Если лет 20—30 тому назад основной поток литературы по квантовой химии был посвящен методическим разработкам и пробным расчетам, то теперь большая часть теоретических исследований связана с конкретным экспериментом, с его интерпретацией или предсказаниями. Это обусловлено несколькими причинами. С одной стороны, произошло значительное усовершенствование методов квантовой химии, достигших такого уровня развития, когда они могут реально удовлетворить многие запросы экспериментаторов. Чрезвычайно возросли мощности современной компьютерной техники. Более эффективным стало применение методов математической физики, позволяющих находить решение квантовохимических задач в замкнутом виде или доводить его до стадии, когда рационально привлечение ЭВМ. Расширилось применение методов статистической физики, что дало возможность получать результаты в такой форме, которую можно сравнивать непосредственно с экспериментом.

С другой стороны, указанная выше тенденция связана с колоссальным прогрессом в методах физического эксперимента и их применении в химии. Однако применение новых физических методов исследования в химии основано на специальных теоретических разработках. Квантовая химия во все возрастающей степени берет на себя решение этой задачи.

Возрастание роли физических методов исследования в химии привело к повышению интереса квантовых химиков к физическим свойствам молекул. Существование такой тенденции видно уже из следующего примера: на V Международном конгрессе по квантовой химии в 1985 г. (Канада) из приглашенных докладов, подбор которых обычно определяется трезвой оценкой нового, около 60% было посвящено физическим проблемам, важным для химии, а остальные 40% докладов касались химических задач и вопросов, имеющих значение как для химии, так и для физики (методические исследования).

Главная причина усиления связей квантовой химии с экспериментом в конечном счете определяется требованиями практики: для решения практически важных задач необходимы новые эксперименты и новые экспериментальные методы, обоснование которых и интерпретацию результатов должна давать теория, применительно к химии — квантовая химия.

Насущной задачей теоретиков является проведение исследований в тесном контакте с экспериментаторами. Практически это удается сделать далеко не всегда, но известно, что совместные работы теоретиков



Структура современной квантовой химии

и экспериментаторов всегда значительно способствуют успеху исследования.

На рисунке схематически изображена структура современной квантовой химии. В развитие ее методов главный вклад вносит квантовая механика. Существенную роль играют также статистическая физика, вычислительная математика и математическая физика. Квантовохимические исследования на основе адиабатического приближения делятся на две области: исследование электронных оболочек и исследование движения атомных ядер. Первая из них включает электронное строение и электронные процессы в молекулах и в твердых телах и межмолекулярное взаимодействие. Вторая область охватывает внутримолекулярную динамику ядер, элементарные процессы в газовой фазе и динамику процессов в конденсированных фазах и на поверхностях раздела фаз. Известно, что существует много систем и явлений, для описания которых адиабатическое приближение неприменимо и необходим учет неадиабатических электронно-ядерных взаимодействий. Таким системам посвящен отдельный раздел квантовой химии.

Очень важной составной частью квантовой химии является разработка теорий применения физических методов исследования в химии,

которая связана со всеми упомянутыми выше разделами. Сравнительно молодое, но весьма актуальное направление квантовой химии представляет собой решение прикладных задач. В него входит, в частности, такая обширная область, как материаловедение. Многие прикладные задачи с успехом решаются с помощью компьютерного моделирования. Одной из важнейших прикладных задач является развитие квантовой молекулярной биологии.

Ниже дана краткая характеристика некоторых наиболее важных задач современной квантовой химии по каждому из упомянутых направлений. Приводимые примеры носят иллюстративный характер. В заключение кратко проанализированы общие тенденции развития методов квантовой химии.

II. ЭЛЕКТРОННЫЕ ОБОЛОЧКИ

1. Электронные оболочки молекул

Одна из наиболее актуальных проблем квантовой химии заключается в установлении связи между свойствами молекул и их электронным строением.

Важнейшим химическим свойством молекул является их реакционная способность. В этой области накоплен колоссальный экспериментальный материал, характеризующий связь реакционной способности с электронным строением молекул. Имеются крупные успехи и в теоретической трактовке, как, например, принцип сохранения орбитальной симметрии Гоффмана и Вудворда [1], концепция граничных орбиталей [2—4], принцип изолобальной аналогии [5, 6]. Основной тенденцией развития современной теории реакционной способности является увеличение числа и совершенствование качества расчетов поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) реагирующих систем. Квантовохимические расчеты переходного состояния (седловидной точки ППЭ) и расчеты направлений движения атомных ядер в этой молекулярной конфигурации дают возможность предвидеть путь реакции и природу конечных продуктов. Были рассчитаны сотни ППЭ [7—14], определены с высокой вероятностью механизмы многих реакций, что позволило оценить кинетические параметры, необходимые для вычисления их скорости. Это направление в теории реакционной способности очень плодотворно и в ближайшем будущем окажет, вероятно, существенное влияние на синтетическую, главным образом, органическую химию.

В то же время очень многие вопросы химической реакционной способности решены на эмпирическом уровне без теоретического обоснования, либо совсем не решены. Так, в органической химии широко применяются различные эмпирические закономерности, разного рода правила, для многих из которых нет теоретического обоснования и неизвестны границы применимости. Поэтому в области реакционной способности молекул перед квантовыми химиками лежит широкое поле деятельности, представляющее большой интерес для экспериментаторов. Укажем несколько вопросов, которые ждут ответа. Например, как обосновать правило Бренстеда — Поляни — Семенова и с чем связаны наблюдаемые отклонения от этого правила [15]; в каких случаях реакция нуклеофильного замещения идет по механизму S_N2 , а в каких — через образование ион-радикала; почему вообще одни реакции идут по concertedному механизму, а другие — через промежуточные стадии; в каких случаях образуются метастабильные промежуточные комплексы; каково влияние низколежащих электронно-возбужденных состояний на скорость реакций; каким способом можно увеличить селективность химических реакций, т. е. как избежать их многоканальность, приводящую к образованию побочных продуктов и сильно осложняющую и удорожающую производство. (Заметим, что для некоторых видов крупного химического производства повышение выхода продукта на 2—3% дало бы годовую экономию, равноценную затратам на строительство нового крупного завода!)

Для решения многочисленных вопросов теории реакционной способности химических соединений целесообразно привлекать различные подходы. Наряду с упомянутыми выше расчетами ППЭ для конкретных реакций [7—14] представляют интерес и полуквантитативные подходы: построение полупэмпирических ППЭ [10] или оценки диабатических термов, моделирующих некоторые сечения ППЭ реагирующей системы [15]. Важны также расчеты электронного строения и свойств промежуточных образований, недоступных или мало доступных экспериментальному исследованию.

Следует отметить, что благодаря совершенствованию экспериментальной техники многие химические реакции, известные ранее только в растворах, теперь изучены и в газовой фазе [16, 17]; это делает возможным сравнение результатов расчета реакционной способности с «чистым» экспериментом.

Имеется много других задач теории электронного строения, не связанных непосредственно с реакционной способностью, но важных для химии. К ним относится, например, развитие и применение модели «дополнительной сферической электронной плотности» [18], которая дает обоснование правила Льюиса — Сиджвика. Как известно, согласно этому правилу, в координационных соединениях особо устойчивы электронные конфигурации, подобные конфигурациям в атомах инертных газов. Очень важны расчеты электронного строения соединений с тяжелыми атомами с учетом релятивистских эффектов. В настоящее время ясно, что без учета последних невозможно удовлетворительно объяснить химические, или физические свойства соединений актиноидов, лантаноидов и других элементов с высоким порядковым номером [19, 20]. На многие особенности соединений с тяжелыми атомами влияет, — еще не вполне понятным образом, — наличие в этих атомах большого числа очень близко расположенных уровней энергии [20—23]. Вообще теория химической связи с участием атомов тяжелых элементов еще ждет своего построения. Подлежит исследованию природа связей металл—металл [24, 25], строение соединений атомов металлов с переменной валентностью [26] и мн. др.

Из физических методов исследования вещества важнейшую информацию об электронном строении молекул дают спектроскопические методы: спектроскопия в видимой, УФ и рентгеновской областях, рентгено- и фотоэлектронная спектроскопия, оже-спектроскопия, ЭПР, ЯКР. Задача квантовой химии заключается, прежде всего, в корректной интерпретации разнообразной информации, получаемой этими методами: данных об энергиях электронных переходов, форме, интенсивности и поляризации электронных, вибронных и ронивибронных спектров, их тонкой структуре, поведении во внешних полях и мн. др. Особый интерес представляют расчеты энергии возбужденных электронных состояний в зависимости от координат ядер (ППЭ). Современные методы квантовой химии пока позволяют с достаточной точностью рассчитывать строение и спектры только малых молекул [14, 21]. Однако их характеристики важны для решения многих практических задач.

Развитие лазерной техники в последнее десятилетие сделало возможным исследование многих быстрых химических, физических и биофизических процессов, протекающих в наносекундной и пикосекундной временной шкале. Для интерпретации этих экспериментов необходима разработка соответствующих теорий. Особый интерес представляет теоретическое изучение скоростей переноса и захвата энергии электронного возбуждения молекул, расчеты продолжительности жизни возбужденных состояний по отношению к излучательному и безизлучательному распадам, изучение путей и скоростей релаксационных процессов; важны также расчеты сечений ионизации, автоионизации и диссоциации молекул, их возбуждения и сверхвозбуждения под действием одно- и многофотонного облучения и других видов ионизирующей радиации, сечений резонансного и нерезонансного рассеяния света и др. Решение этих задач, которые характеризуют передний край сегодняшней науки

о взаимодействии излучения с электронными оболочками, нужно для построения теории элементарных реакций, развития теории вибронных взаимодействий, обычной и лазерной фотохимии, радиационной химии и плазмохимии, для расчета режимов работы молекулярных, эксимерных и химических лазеров и т. п. [27—34].

Для современных спектроскопических методов характерны высокая разрешающая способность и высокая чувствительность. Это предъявляет к квантовохимическим расчетам повышенные требования. Важно уметь рассчитать тонкие эффекты, для понимания которых приходится использовать весь арсенал современной теоретической физики. Высокая чувствительность современных спектральных приборов позволила обнаружить ряд ранее неизвестных или малоизученных метастабильных частиц, природу, строение и свойства которых надлежит изучать совместно экспериментаторам и квантовым химикам. Такие частицы фиксируются в газофазных химических реакциях, электрическом разряде, при действии сильных электромагнитных полей и ионизирующего излучения, в плазме, космосе и т. п.

2. Межмолекулярное взаимодействие

Теория межмолекулярных взаимодействий всегда привлекала внимание ученых, что объясняется той ролью, которую играют эти взаимодействия в различных физико-химических явлениях как в газовой, так и, особенно, в конденсированных средах [35]. За последние 10—15 лет теоретические исследования в этой области значительно продвинулись, что связано с созданием и развитием ряда новых эффективных экспериментальных методов исследования взаимодействия молекул в газовой фазе [36]. В результате этих исследований была получена обширная новая информация о межмолекулярном взаимодействии, которая, с одной стороны, требовала теоретической интерпретации, а с другой, служила основой для проверки расчетов.

Главной задачей теории межмолекулярного взаимодействия является исследование поверхностей потенциальной энергии как в основном, так и в электронно-возбужденных состояниях. Соответствующая информация может быть получена экспериментально только в простейших одномерных случаях, главным образом, для основного электронного состояния. Для задач, связанных с изучением физических свойств молекулярных комплексов, жидкостей, растворов, кластеров во многих случаях достаточно знать ППЭ в окрестности равновесного положения для основного электронного состояния. Для теории элементарных процессов, особенно химических и фотохимических, теории химических лазерных систем и решения ряда других задач необходимо знание изменения потенциальной энергии в широком интервале варьирования ядерных координат, как для основного, так и для электронно-возбужденных и ионизованных состояний с учетом возможности существования нескольких каналов реакции [7—14].

Самостоятельной проблемой является изучение воздействия молекул среды (растворителя) на скорость химического превращения. Если не рассматривать вопросы динамического действия среды (см. раздел 3, главы III), то решение этой задачи сводится к расчету многомерной поверхности потенциальной энергии с учетом молекул среды. Модельные расчеты в ряде случаев позволяют качественно учесть это влияние [7, 37]. При этом возникает естественный вопрос: какое число молекул растворителя необходимо учитывать? На первый взгляд может показаться, что число это должно быть очень велико, особенно в случае, когда реагирующая система заряжена, так как кулоновские силы медленно уменьшаются с расстоянием. Однако недавние эксперименты по изучению постадийной сольватации ионов в газовой фазе показали, что главную роль при этом играют ближайшие лиганды и что влиянием более удаленных можно пренебречь [16, 17]. Качественное отличие газовой системы от сольватированной в ряде случаев определяется действием

уже одного лиганда. Отсюда, по-видимому, следует, что при теоретических оценках сольватационных эффектов как в термодинамических, так и в кинетических задачах, в большинстве случаев можно ограничиваться кластерами из небольшого (6—8) числа лигандов. Модельный расчет кривой потенциальной энергии для перехода протона в системе $\text{FH}\cdots\text{NH}_3$ показал, что в газовой фазе эта кривая имеет только один минимум, а в растворе при учете гидратной оболочки этого комплекса, состоящей из шести молекул воды, появляется второй довольно глубокий минимум [38]. Вопрос о влиянии сольватации на элементарные процессы подлежит тщательному исследованию.

В некоторых случаях интересные заключения о влиянии межмолекулярного взаимодействия на скорость реакции можно делать без расчета. Например, как известно, реакция $\text{Cl}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{ClBr}$ запрещена по симметрии (требуется высокой энергии активации [1]). Однако та же реакция с участием ван-дер-ваальсова комплекса $(\text{Cl}_2)_2$ протекает легко, так как запрет по симметрии снимается [39]. Применение правил сохранения орбитальной симметрии к реакциям с участием ван-дер-ваальсовых комплексов может оказаться полезным и в других случаях.

Часто предполагается, что форма активированного комплекса бимолекулярной реакции сходна с формой соответствующего устойчивого молекулярного комплекса. Существование такого сходства было бы важно, ибо форму последнего можно определить экспериментально. В общем случае, однако, такого сходства, оказывается, нет [39]. Поэтому возникает задача теоретически проанализировать — при каких условиях оно все же существует.

Важной задачей теории является также изучение изменения различных характеристических параметров и свойств молекул под влиянием их взаимодействия: при образовании молекулярных комплексов, в частности, с водородной связью, при сольватации, адсорбции и т. п. [36, 40].

За последние годы накапливается все больше экспериментальных данных, свидетельствующих о важной роли кооперативных (многоатомных) взаимодействий молекул в конденсированных фазах [36, 41, 42]. Они проявляются в неаддитивности энергии взаимодействия, в резком изменении колебательных спектров, равновесной геометрии и других характеристик молекул при переходе от димера к агрегату. Теория кооперативных взаимодействий молекул еще далека от завершения.

3. Электронное строение твердых тел

В последние два десятилетия теория твердого тела бурно развивается. Мы не будем касаться общих вопросов физики твердого тела и кратко охарактеризуем лишь некоторые задачи теории электронного строения твердых тел, имеющие значение для химии. К ним относятся прежде всего задачи, связанные со свойствами поверхности.

Создание в 70-х годах ряда новых, весьма эффективных методов экспериментального изучения поверхности привело к небывалому подъему теоретических исследований электронного строения и свойств поверхности твердого тела и межфазовых границ. Среди новых методов, направленных на изучение состава, геометрии и электронного строения поверхности, следует отметить дифракцию медленных электронов, фотоэмиссию [43], спектроскопию энергетических потерь электронов [44], фото- и рентгеноэлектронную спектроскопию [45—47] и др. В связи с этим появилось много конкретных теоретических задач, постановка которых в отсутствие этих методов была бы преждевременной.

Одна из таких задач заключается в определении различия электронного строения и расположения атомов в поверхностном слое и в объеме кристалла, а также в выяснении того, как изменяются эти характеристики под влиянием адсорбции и локальных дефектов. Важно знать также, как влияют адсорбированные молекулы и дефекты на положение локальных уровней энергии, плотность состояний, форму спектра фотоэмиссии и т. д. [43].

В связи с одной из важнейших проблем химии — проблемой гетерогенного катализа возникают многочисленные задачи теоретического изучения адсорбции молекул, молекулярных фрагментов и различных промежуточных комплексов на активных центрах катализаторов [48—50]. Аналогичные расчеты нужны и для теории металлокомплексного катализа [51—53]. Очень важно накопление расчетных данных о пространственной ориентации адсорбированных молекул и о природе их связи с активным центром, об относительной энергии адсорбции разных частиц на разных центрах при различной ориентации, о перестройке поверхности при адсорбции, о взаимодействии адсорбированных молекул. Такие расчеты могут, в частности, способствовать поиску оптимального пути каталитической реакции. Для интерпретации данных физических методов исследования важны также расчеты характеристических параметров адсорбированных молекул и других частиц: частот электронных и колебательных переходов, дипольных моментов и распределения электронной плотности, а также различных параметров спектров ЯМР и ЭПР [54].

Для химии представляет интерес также исследование электронного строения не только поверхности, но и объема твердого тела: локальных состояний и дефектов в объеме, их возбуждений, ионизации, туннельной рекомбинации, автоионизации, люминесценции и др. [52, 55, 56].

Отдельную задачу представляет собой развитие теории электронного строения и электронных процессов в органических кристаллах с квазиодномерной структурой [57, 58]. В ряде случаев такие структуры, к которым относятся, в частности, ориентированные полимеры с сопряженными связями [59], обладают совершенно необычными диэлектрическими, проводниковыми и магнитными свойствами.

В методическом плане одной из главных тенденций развития теории электронного строения твердых тел является стремление перенести в нее методы и подходы, разработанные в теории электронного строения молекул. Это относится в первую очередь к трактовке тех свойств, которые существенно определяются ближним порядком и локальными особенностями структуры — точечными дефектами в объеме и на поверхности, наличием адсорбированных атомов и молекул, оптическими и рентгеновскими возбуждениями и пр. Совместное применение методов теории строения молекул и теории твердого тела несомненно окажется полезным при трактовке свойств некристаллических твердых тел и сплавов, устойчивости материалов к воздействию радиации, коррозии и пр. Для исследования этих свойств успешно применяется кластерная модель, в рамках которой и применяются методы теории электронного строения молекул [60, 61].

Следует отметить, что в теории электронного строения твердых тел, как и в теории молекул, важную роль играют наглядные модели. Например, представление молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации атомных орбиталей дает возможность описать многие черты строения и ряд свойств не только молекул, но и твердых тел [62, 63]. Поэтому дальнейшая разработка наглядных представлений об электронном строении твердых тел представляется полезной, особенно для экспериментаторов.

III. ДИНАМИКА ДВИЖЕНИЯ ЯДЕР

1. Внутримолекулярная динамика ядер

Под влиянием развития и широкого применения новых физических методов исследования заметно усилилось теоретическое изучение динамических свойств веществ. Внутримолекулярная динамика ядер занимает видное место в этих исследованиях.

До недавнего времени при исследованиях внутримолекулярных безызлучательных процессов больше всего внимания уделялось электронной релаксации. В последние годы значительно усилились исследования колебательной и вращательной релаксации молекул, что непо-

средственно связано с успехами в развитии лазерной техники. Благодаря этим успехам стала доступна детальному изучению динамика различных внутримолекулярных процессов [64—72], в том числе изомеризация, распад, тунелирование, релаксация и т. д.

Первостепенный интерес представляет изучение обмена колебательной энергии [64, 70, 71]. Молекуле, имеющей очень низкую вращательную и колебательную температуру, с помощью лазера сообщают определенное количество энергии, рассчитанной на локальное возбуждение определенной колебательной моды. Создание такого неравновесного распределения в условиях высокого вакуума может привести к диссоциации молекулы, если скорость этой реакции будет больше скорости перераспределения добавочной энергии по другим колебательным степеням свободы, т. е. скорости внутримолекулярной колебательной хаотизации (стохастизации). Задача теории заключается в том, чтобы с помощью расчетов облегчить поиск такого селективного колебательного возбуждения молекулы, при котором это условие было бы выполнено. Расчеты могут помочь выяснить причины наблюдаемого отклонения вычисляемых по статистической модели скоростей фотонинцированной диссоциации от экспериментальных данных [73]. Отклонения могут быть обусловлены неполной хаотизацией энергии, кинематическими эффектами, недостаточно точным расчетом ППЭ и др. В связи с этим необходимы расчеты не только ППЭ, но и колебательных уровней энергии для основного и электронно-возбужденного состояний, констант ангармонического и кинематического взаимодействия мод, вероятностей переноса энергии между модами и т. п. Такого рода вопросы представляют собой часть более широкой задачи о соотношении между эргодичным и хаотичным движениями в молекуле, проблемы, которая должна решаться совместными усилиями экспериментаторов и теоретиков (см., например, [74, 75]).

Задача о влиянии неравновесного распределения энергии на скорость мономолекулярного распада молекул возникает не только в связи с лазерным возбуждением. Неравновесное распределение может возникнуть по разным причинам; в частности, оно создается в ходе самой реакции. Им можно пренебречь только в приближении быстрого перемешивания (хаотизации). Разработка этих вопросов очень актуальна для химической кинетики [76, 77].

Ряд теоретических задач внутримолекулярной ядерной динамики, как и строения электронных оболочек, связан с увеличением чувствительности и разрешающей способности спектральных приборов. Так, повышение разрешения вращательных и колебательно-вращательных спектров до 10^{-3} см $^{-1}$ при ширине линий до $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$ предъявляет новые требования к точности расчетов и интерпретации спектров [67, 78—80]. Для характеристики степени сложности этой задачи укажем на лазерный ИК-спектр высокого разрешения сравнительно простого иона H_2O^+ : в охлажденной жидким азотом плазме в области 3500 см $^{-1}$ в нем зафиксировано ~ 100 переходов, а в плазме, охлажденной жидким воздухом, обнаружено дополнительно ~ 240 переходов, которые еще не полностью интерпретированы [67]. Интерпретация столь сложных спектров требует разработки новых методов расчета, таких, например, как метод компьютерного моделирования. Намечались новые подходы и в расчетах силовых постоянных молекул [81].

Актуальна также задача расчета спектров колебаний нежестких молекул, в частности, молекул с псевдо-вращением [82, 83], молекул с конформационными переходами и др. Для трактовки таких спектров приходится решать задачу о движении атомных ядер в поле со сложным потенциалом [84, 85].

В последние годы появилось много новых, довольно загадочных данных о динамике сильных водородных связей. Найденные закономерности еще не нашли своего удовлетворительного объяснения в рамках единого подхода. К таким явлениям относятся, например, разнообразные «аномальные» изотопические эффекты для геометрических параметров [86],

частот и интенсивностей валентных и деформационных колебаний [87, 88] и др.

Ряд интересных теоретических задач о внутримолекулярной динамике возникает в связи с ЯМР-спектроскопией [89, 90]. Здесь информация о характере движения ядер (например, о заторможенном вращении) извлекается с помощью теории формы линии ЯМР [91].

2. Динамика элементарных процессов в газовой фазе

Основной задачей теории элементарных процессов в газе является выяснение механизма этих процессов и расчет соответствующих констант скоростей. Знание последних дает возможность вычислять скорости сложных многостадийных химических реакций, определять пути и скорость деградации энергии при фотохимических процессах, рассчитывать лазерные газофазные системы, процессы в плазме, сверхзвуковые течения и пр. Экспериментальное определение элементарных констант, особенно при высоких температурах, часто затруднительно. Поэтому роль теории здесь особенно велика. Изучение динамики реакций в газе важно не только для практических целей; исследование газофазных реакций дает возможность познания механизмов химического превращения в «чистом виде», не осложненном влиянием среды.

Так же как и в теории строения молекул, теоретические исследования элементарных процессов в газе в последнее десятилетие получили новый импульс, инициированный проведением экспериментов с применением новой техники, и, в первую очередь, лазеров. Следует подчеркнуть при этом, что успешные экспериментальные исследования химических превращений стали возможными благодаря их сочетанию с теоретическими расчетами.

Элементарные процессы, для которых актуальны расчеты сечений, весьма разнообразны. К ним относятся процессы передачи электронной, колебательной и вращательной энергии, перезарядка, ионизация, реакции распада, фотодиссоциации, замещения и др. [34, 92, 93]. Многие процессы протекают неадиабатически [94, 95]. Иногда важную роль играет туннельный эффект [96]. Если два десятилетия тому назад в основном измерялись сечения процессов, усредненные по распределению по скоростям и по квантовым числам исходных и конечных частиц, то в последние годы новая техника позволила измерять сечения с большим разрешением по энергии в молекулярных пучках, зависимость сечений от квантовых чисел, распределение продуктов по квантовым состояниям и т. д. Поэтому возникли новые требования к качеству теории. Так, стало ясно, что при рассмотрении колебательной релаксации молекул следует учитывать изменение их вращательного состояния; важно принимать во внимание ангармоническое и кориолисово взаимодействие мод, наличие ван-дер-ваальсового взаимодействия сталкивающихся молекул и возможность их химического превращения [97—99]. Интересные задачи возникают при интерпретации результатов исследования передачи вращательной энергии в пучках с учетом изменения проекции углового момента [100].

Одна из новых задач теории элементарных процессов заключается в нахождении поперечных сечений химических реакций между частицами, одна из которых (молекула) заранее селективно колебательно или вращательно возбуждена [101, 102]. Известно, например, что реакция $N_2O + Cu \rightarrow N_2 + CuO$ на поверхности меди при возбуждении лазером антисимметричного продольного колебания молекулы N_2O протекает в $5 \cdot 10^3$ раз быстрее, чем термическая реакция на той же поверхности при 363 К [101]. Для реакций $N_2^+ + Ar$, $H_2^+ + Ar$ было обнаружено, что их скорость максимальна при возбуждении определенного колебательного уровня исходной молекулы; этот максимум, по-видимому, связан с (еще не вполне понятным) резонансом между колебаниями начальных и конечных молекул [103]. Подобное резонансное увеличение скорости реак-

нии наблюдается в некоторых случаях также и при определенном значении поступательной энергии сталкивающихся частиц.

Представляет интерес теоретически интерпретировать экспериментально наблюдаемое появление двух максимумов на кривой зависимости заселенности вращательных уровней молекулы продукта от вращательного квантового числа исходной молекулы, что свидетельствует, по-видимому, о существовании двух определяющих конфигураций активированного комплекса (например, в реакции $\text{MgI}_2 \rightarrow \text{MgIH} + \text{H}$) [103]. Актуально также получить ответ на вопрос о том, в каких случаях распределение энергии в промежуточном состоянии является статистическим, а в каких реакция успевает произойти до хаотизации энергии.

Слабым местом в теории элементарных процессов является расчет ППЭ, определяемых обычно с недостаточной точностью. Что же касается самой динамики процессов, то для ее трактовки разработаны весьма эффективные методы, которые при наличии достаточно точной ППЭ дают возможность получать удовлетворительные оценки сечений столкновения. Наиболее широкое применение находят расчеты сечений, основанные на решении уравнения Шредингера (см. обзоры [92, 104—106]). Успех расчетов скоростей реакций в значительной степени зависит от удачного выбора криволинейных координат, в которых решается задача [106, 107].

В стадии интенсивного развития находится ряд других квантовохимических методов теории столкновений (см. обзоры [108, 109]). Наряду с этими методами довольно широко распространены траекторные расчеты [110—113], в которых с помощью уравнения Ньютона вычисляются классические траектории движений изображающей точки реакции по заданной поверхности потенциальной энергии при различных начальных (квантовых) условиях. Для получения константы скорости производится усреднение потока частиц по термическому распределению. Учет квантовых эффектов (туннелирование, интерференция, резонансы) требует проведения более совершенного расчета. Соответствующий метод называется полуклассическим [114].

Следует, однако, признать, что применение упомянутых выше методов к системам с числом атомов больше трех связано со значительными вычислительными трудностями. Поэтому более широкое распространение получил статистический метод расчета скоростей реакций — метод переходного состояния. Этот метод требует гораздо менее подробную информацию о ППЭ, чем другие методы.

Главный недостаток первоначальной теории переходного состояния [115] заключался в том, что в нем не учитывались траектории обратного движения по ППЭ изображающих точек реакции к исходному состоянию, вследствие чего вычисляемая константа скорости преувеличивалась [116]. Кроме того, недостаточно полно учитывалось туннелирование. Слабым местом теории было также предположение о разделении координат, отвечающих различным степеням свободы, пренебрежение ангармоничностью колебаний при вычислении колебательных статистических сумм. Последующее развитие теории было направлено в основном на устранение этих недостатков [117—123]. В результате была развита обобщенная теория переходного состояния, центральное место в которой занимает учет траекторий обратного движения с помощью некоторой вариационной процедуры (см. обзор, [124]).

Заметим, что теория переходного состояния не всегда применима к реакциям в растворах, поскольку она не учитывает стохастического характера молекулярного движения (см. следующий раздел).

3. Динамика элементарных процессов в конденсированных фазах и на границах фаз

Долгое время в большинстве теоретических работ влияние среды на элементарные химические процессы в жидкой фазе учитывалось в основном в статическом приближении, в котором принимается во внимание

манье только изменение профиля пути реакции под влиянием взаимодействия с молекулами растворителя [125, 126]. Динамический характер влияния учитывался недостаточно. Так, например, в работах Маркуса при исследовании кинетики переноса электрона не учитывался броуновский характер движения системы при образовании активированного состояния; принималась во внимание только реорганизация растворителя и ее влияние на энергию активации [125]. В ряде других работ процесс переноса заряда рассматривался в рамках довольно специальной модели как неадиабатической [127, 128].

Позднее для трактовки элементарных процессов в жидкой фазе стали применяться два подхода: модель броуновского характера движения реагирующей системы по пути реакции (Крамерс, [129]) и обобщенное уравнение Ланжевена [130]. Согласно последнему, движение изображающей точки в жидкой среде происходит под влиянием случайной силы при наличии зависящего от времени трения. Общим для этих подходов является учет дезактивирующего влияния столкновений реагирующих молекул с молекулами среды, которое уменьшает константу скорости по сравнению с величиной, вычисляемой исходя из теории переходного состояния. Недавно было показано, что оба подхода по существу эквивалентны [131]. В рамках модели Крамерса была разработана адиабатическая теория переноса заряда [132—137]. Обобщенное уравнение Ланжевена в сочетании с формализмом временной корреляционной функции нашло широкое применение при трактовке различных реакций (см. обзоры [138—142]). Были изучены процессы перехода протона [143, 144], реакции изомеризации [144—147], передачи атома [148] и др. [147, 149—152]. Указанное направление в теории жидкофазных реакций, несомненно, заслуживает пристального внимания и развития.

Одна из фундаментальных задач жидкофазной кинетики заключается в решении вопроса о характере нарушения равновесного распределения заселенностей уровней энергии под влиянием реакции. Экспериментально решение этой задачи стало доступным благодаря развитию лазерной техники [32]. Важно понять, как эти нарушения сказываются на скорости и механизме процесса.

Новые возможности для развития исследований элементарных процессов в конденсированной фазе открылись в результате применения пико- и субпикосекундной лазерной спектроскопии [153], и особенно метода индуцированной лазером флуоресценции [154]. Сравнительно недавно появилась возможность с помощью сверхкоротких световых импульсов измерять скорости сверхбыстрых элементарных процессов, продолжительностью 10^{-11} — 10^{-15} с [155—157]. Начались измерения характеристических времен столкновений молекул в жидкой фазе, перераспределения энергии между различными степенями свободы в возбужденной молекуле, времен диссипации энергии возбуждения, меж- и внутримолекулярных переходов электрона и протона, фотодиссоциации, перераспределения атомов в молекулярной системе и т. д. Применение этой техники привело к революции в изучении сверхбыстрых процессов и позволило осуществить ряд исключительно интересных исследований [153—156]. Так, например, было показано, что скорость внутримолекулярного перехода электрона контролируется молекулярным движением [157]. Это заключение основано на обнаружении пропорциональности между временем релаксации электронного перехода и скорректированным временем диэлектрической релаксации среды. Опираясь на результаты подобных измерений, можно с большей уверенностью моделировать соответствующие процессы.

Определенный прогресс в теории жидкофазных реакций можно ожидать в связи с применением методов молекулярной динамики и вообще компьютерного моделирования, разумеется, при условии достаточно реалистической аппроксимации ППЭ [158—160]. Эти методы успешно применяются для исследования не только элементарных процессов, но и молекулярных спектров [158—160]. Заметим, однако, что динамическое воздействие жидкой среды на форму и ширину полос вращательных и

колебательных спектров молекул [161—163], а также на спектры ЭПР и ЯМР [164, 165], уже давно с успехом изучается на основе модельных подходов с помощью методов теоретической физики.

Методы компьютерного моделирования находят применение также при исследованиях структуры и динамических свойств твердых тел [166].

Одной из важных задач квантовой химии является изучение динамики элементарных процессов на поверхности твердых тел [167—170]. Уже сравнительно давно было показано, что расположенные на поверхности атомы при столкновении с ними газофазных молекул, как правило, нельзя считать неподвижными. Однако число степеней свободы, подлежащих при этом учету, значительно больше, чем при расчетах столкновений молекул между собой. Поэтому теоретическое исследование столкновений молекул с поверхностью заметно усложняется. Первая задача, которая здесь возникает, заключается, как и для жидкой среды, в определении минимального числа молекул, которое надо явно учесть при расчете элементарных процессов на поверхности. Затем нужно найти ППЭ. Основная трудность трактовки процессов столкновения молекул с поверхностью заключается в неприменимости стандартного метода искаженных волн Борна, обусловленной тем, что взаимодействия сильные, а скорости молекул невелики. Кроме того, ряд проблем связан с необходимостью учета большого числа взаимодействующих каналов реакции; затруднителен учет квантовых эффектов, особенно в случае легких атомов (интерференция, туннелирование), а также учет обмена энергии между молекулами и фононами, как объемными, так и поверхностными. Тем не менее ряд динамических задач о взаимодействии газовых частиц с поверхностью твердого тела был успешно решен [167—171]. Так, например, были изучены динамика адсорбции на поверхности металла двухатомных ионов, реакции атомов кислорода с поверхностью платины, содержащей углерод [172], динамика рекомбинации атомов водорода на вольфраме [173], адсорбция атомов с учетом релаксационных процессов [174—178], динамика адсорбции при наличии взаимодействия с фононами [179, 180], миграция атомов вдоль поверхности [181] и другие процессы.

Ряд интересных теоретических задач динамики поверхностных процессов возникает в связи с развитием новых методов исследования. Среди последних можно отметить метод молекулярных пучков [167], стимулированную электронами и фононами десорбцию с угловым разрешением [182], спектроскопию энергетических потерь рассеянных поверхностью электронов [44, 183], спектроскопию комбинационного рассеяния света [184] и другие методы.

Следует особенно подчеркнуть перспективность упомянутого выше метода индуцированной лазером флуоресценции [154], который дает уникальную детальную информацию о распределении энергии на разных стадиях реакции, в частности, для реакции на поверхности и при десорбции, о концентрации и природе радикалов, появляющихся при гетерогенном катализе и других процессах, что особенно важно при экстремальных условиях эксперимента, когда другие спектроскопические методы неприменимы. Такая информация должна играть первостепенную роль как при постановке теоретической задачи о динамике поверхностных явлений, так и при сравнении теории с экспериментом. Отметим, что для описания динамики системы поверхность — газ безуспешно применяют обобщенное уравнение Ланжевена [167, 172, 185].

Изучение динамики элементарных процессов играет важную роль для теории катализа (см., например, [186], гл. 5). Первоначальная задача здесь заключается в том, чтобы понять, из каких элементарных стадий состоит сложный каталитический процесс. Известно, что даже, казалось бы, простые реакции, как, например, каталитический синтез метанола [187], включают большое число промежуточных стадий. Теоретики могут способствовать анализу реакций такого типа, исследуя не только ППЭ, но и динамику отдельных стадий. Однако в настоящее

время фактически возможны расчеты только для простейших процессов. Некоторые из них упомянуты выше.

Кроме того, целесообразно участие квантовых химиков в решении фундаментальных, внутренне связанных между собой вопросов катализа: о механизме снижения энергии активации и об изменении пути реакции под действием катализатора, а также нахождение ответа на важнейший вопрос о том, как избежать многоканальности каталитических реакций и как сократить количества побочных продуктов. Пример высокой селективности дает, как известно, ферментативный катализ (см., например, [188—190]). Высокая селективность реакции означает, что по одному из каналов она протекает значительно быстрее, чем по другим. Этот оптимальный путь связан, вероятно, с самоорганизацией системы, которая, как можно предположить, сводится к выбору наиболее «выгодной» последовательности стадий и оптимальной взаимной ориентации частей реагирующей системы в сочетании с оптимальным характером их активизации на каждой стадии процесса. Возникает естественный вопрос, почему при ферментативном катализе эти условия выполняются с такой неизменной строгостью. Поэтому моделирование, особенно компьютерное моделирование возможных механизмов каталитического действия ферментов (а также обычных катализаторов), представляет собой важную задачу квантовой химии.

Известно, что при сильном понижении температуры скорость многих химических реакций в твердом теле сначала уменьшается в соответствии с законом Аррениуса, а затем перестает зависеть от температуры и реакция протекает с малой скоростью, которая, однако, много больше скорости, отвечающей уравнению Аррениуса при этой температуре [191, 192]. Существование такого низкотемпературного предела Гольдманский [192] объясняет туннельным механизмом реакции. Однако этот вопрос нельзя считать вполне ясным. Для его решения необходимы расчеты конкретных моделей. Например, для реакции ионной полимеризации в кристаллическом формальдегиде Базилевский и соавторы в работах [193, 194] предложили модель, в которой стадия роста полимерной цепи, определяющая скорость всего процесса, происходит при «выгодной» взаимной ориентации молекул и связана с очень незначительными атомными перемещениями. Если при этом высота соответствующего потенциального барьера достаточно мала, то перемещения атомов, вообще говоря, могут происходить как туннельно, так и надбарьерно. При этом при низкой температуре малая скорость реакции может быть обусловлена как малой вероятностью туннелирования, так и малой вероятностью реализации «выгодной» ориентации молекул. При отсутствии барьера будет действовать, естественно, только вторая причина. При обычных температурах реакция протекает по другому (активационному) пути, как более быстро. Для реакций перехода водорода были произведены достаточно корректные расчеты [195] и доказана квантовая природа низкотемпературного предела скорости реакции (см. также [72, 123, 196]).

IV. НЕАДИАБАТИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Известно, что поведение и свойства атомно-молекулярных систем большею частью можно рассматривать в адиабатическом приближении. При определенных условиях, однако, адиабатическое разделение электронного и ядерного движений неправомерно. Исследования последних лет показали, что в любой молекулярной системе может существовать такая ситуация, когда существенно необходим учет неадиабатического электронно-ядерного взаимодействия, т. е. когда электроны и ядра должны рассматриваться как единая динамическая система.

Взаимодействие ядер и электронов по-разному проявляется для связанных и для несвязанных состояний. В первом случае взаимодействие называется вибранным. Его можно не учитывать, если характерная частота колебаний ($\nu_{\text{виб}}$) много меньше частоты $\nu_{\text{эл}}$, отвечающей электро-

ному переходу между основным и первым возбужденным термом. Предельная ситуация, нарушающая это условие, осуществляется, когда электронные термы в некоторой области или в одной точке пространства вырождены ($\nu_{\text{эл}}=0$). Если вырождение связано с симметрией системы, то, согласно теореме Яна — Теллера, благодаря смешиванию электронных состояний ядерными смещениями, симметричная конфигурация ядер оказывается неустойчивой. В зависимости от степени вырождения устойчивыми будут две или большее число искаженных конфигураций. Такое проявление вибронного взаимодействия называется эффектом Яна — Теллера [197, 198].

Таким образом, при указанной ситуации именно эффект Яна — Теллера определяет реальную структуру молекулярной системы, а также ее динамику и некоторые зависящие от структуры физические и химические свойства. За последние 20 лет проявления эффекта Яна — Теллера были обнаружены во многих соединениях с помощью различных экспериментальных методов: ЭПР-, ИК-, КР- и УФ-спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии, в исследованиях поляризуемости и магнитной восприимчивости веществ. Эффект Яна — Теллера существенно сказывается в кристаллохимии, влияет на структурные фазовые переходы (кооперативный эффект Яна — Теллера), в частности, на переходы, связанные со спонтанной поляризацией кристаллов (сегнетоэлектрический фазовый переход). Теория хорошо объясняет наблюдаемые эффекты и в ряде случаев была успешно применена для прогнозирования [197—202]. Недавно в работе [203] на основе эффекта Яна — Теллера предложена модель плавления твердых тел.

Вибронное взаимодействие проявляется и в тех случаях, когда $\nu_{\text{эл}}$ отлично от нуля, но имеет тот же порядок величины, что и $\nu_{\text{ядр}}$ [197, 198]. Соответствующий эффект часто называется псевдоэффектом Яна — Теллера. Такая ситуация встречается часто, например, в молекулах, находящихся в сильно возбужденных электронных ридберговских состояниях [199], в соединениях с переходными металлами [21—23, 26]. Так, у молекулы железа Fe_2 (Δ_u) в интервале энергии от 0 до 0,54 эВ имеется 112 электронных состояний.

С помощью псевдоэффекта Яна — Теллера можно объяснить в ряде случаев форму молекулы, например, неустойчивость плоской формы молекулы аммиака или метана [204]. Следует отметить также, что математическая формулировка теории этого эффекта помогла обосновать и обобщить правила сохранения орбитальной симметрии Вудворда — Гоффмана [205]. Кроме того, удастся получить и другие полезные результаты качественного характера; например, объяснить закономерности взаимного влияния лигандов, относительную устойчивость изомеров в координационных соединениях, геометрические особенности молекул металлопорфиринов и др. [204]. В некоторых случаях из теории вытекают рекомендации, как поставить эксперимент, чтобы обнаружить новое явление.

Главная задача дальнейшего применения теории вибронного взаимодействия лежит, по-видимому, в области химического превращения. Можно надеяться, что существующая теория позволит глубже понять механизмы элементарных химических реакций. Очень полезными могут оказаться применения теории для решения некоторых задач материаловедения (см. ниже), теории структурных фазовых переходов и других прикладных задач. Одновременно важно совершенствовать самую теорию: научиться корректно производить расчеты при наличии большого числа близко расположенных состояний, при наличии спин-орбитального взаимодействия и др. [22, 23, 206].

Проявление неадиабатичности для несвязанных состояний, например, при столкновении молекул, заключается в том, что под ее влиянием любая молекулярная система может при определенных условиях с конечной вероятностью безызлучательно перейти с одного электронного терма на другой той же симметрии. Для этого необходимо, чтобы ядра («медленная» подсистема) попали в ту область конфигурационного

пространства, где эти термы находятся на достаточно близком расстоянии один от другого, а скорость движения ядер была бы не очень мала. Этот эффект играет первостепенную роль для безызлучательных переходов, электронной релаксации, теории неупругих и реакционных столкновений и пр. [29, 34, 94, 95, 207]. Встречаются ситуации, при которых под влиянием сильного электронно-колебательного взаимодействия неадиабатические переходы происходят между вибранными, а не просто между электронными термами [99].

В последние годы было показано, что, по аналогии с теорией неадиабатических переходов при атомно-молекулярных столкновениях, можно построить теорию процессов взаимодействия излучения с молекулами [208, 209]. Эта аналогия основана на понятии о квазиэнергии [210]. В теории, построенной пока для двухатомных молекул, обнаруживается большое разнообразие ситуаций, не все из которых встречаются при атомно-молекулярных столкновениях. Это относится, например, к резонансному комбинационному рассеянию света, горячей люминесценции и родственным явлениям, которые удастся трактовать с единой точки зрения [211].

Задачи, связанные с неадиабатическими переходами, весьма разнообразны. Если говорить о молекулярных столкновениях, то важно научиться рассчитывать вероятности неадиабатических переходов в случае многомерных ППЭ. До сих пор теоретические исследования ограничивались случаями, когда ППЭ зависела только от одной или, самое большее, от двух координат [29]. В некоторых случаях к точности расчетов ППЭ предъявляются повышенные требования, например, когда рассчитывается область квази-пересечения термов. Довольно высокая точность необходима при этом для надежного расчета вероятностей неадиабатических переходов с учетом туннелирования [29].

С помощью модели неадиабатических переходов между поверхностями квази-энергии можно поставить важную задачу о динамике электронно-возбужденных многоатомных молекул. Для этого следует обобщить динамическую теорию перерезанного комбинационного рассеяния, разработанную для двухатомных молекул [209, 211]. Важно также дальнейшее развитие теории взаимодействия сильного переменного поля с молекулами [212], динамической теории многофотонных процессов в атомах и молекулах [213] и др. Такая теория, может, в частности, указать способ определения параметров неадиабатических связей в молекулах из экспериментальных данных об интенсивностях рассеяния и о фазовых соотношениях.

V. РАЗРАБОТКА ТЕОРИЙ ПРИМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Теория всегда играла существенную роль в разработке путей применения физических методов в химии. Достаточно вспомнить метод Дебая определения электрических дипольных моментов или теорию молекулярных оптических спектров, без которой молекулярной спектроскопии просто не существовало бы и которая воистину стала основой теории строения молекул. Таких примеров можно было бы привести сотни. Соответствующие теории становились неотъемлемой частью квантовой химии. Из недавних исследований этого направления следует отметить теоретическое обоснование многоимпульсного метода ЯМР, который позволил разрешить тонкую структуру спектров ЯМР в твердых телах и оказался исключительно важным для химии [214, 215]; разработку теории изучения характера молекулярного движения в конденсированной среде с помощью парамагнитной метки [216]; обоснование возможности использовать угловую анизотропию спектров Оже для изучения геометрии поверхностных слоев и адсорбированных молекул [217].

Часто появление нового физического метода, полезного для химии, начинается с открытия какого-либо физического явления, которое после соответствующей теоретической интерпретации ложится в основу нового метода исследования. Иногда теоретики предлагают, как следует видоизменить или дополнить существующий метод, чтобы применить его к химическим объектам и получить новый вид информации. В качестве примеров ниже приводятся несколько теоретических задач, решение которых, возможно, увенчается созданием новых экспериментальных методов исследования в химии.

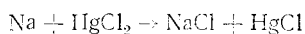
1) Физики научились получать пучки поляризованных электронов. Дифракция таких пучков от поверхности твердого тела несомненно может дать уникальную информацию о магнитных и спиновых состояниях поверхности. Однако до сих пор удается получать поляризованные пучки только при очень низких температурах и при сверхвысоком вакууме, а интенсивность пучков низка [218]. Это очень ограничивает возможности их применения. Задача квантовых химиков заключается в том, чтобы, с одной стороны, найти системы, которые поляризуют электроны при менее жестких условиях и обеспечивают достаточную интенсивность пучков, а, с другой стороны, разработать теорию дифракции поляризованных электронов применительно к задачам химии.

2) Недавно было открыто, что при прохождении быстрых молекулярных ионов через пленку происходит «обдирка» их электронных оболочек и молекула распадается на заряженные фрагменты, разлетающиеся под влиянием кулоновских сил («кулоновский взрыв») [219]. Угловое и энергетическое распределение этих осколков может, вообще говоря, отражать как строение исходных молекулярных ионов, так и свойства пленки. Весьма вероятно, что разработка соответствующей теории позволит создать новый метод исследования.

3) Метод косвенного детектирования электронного магнитного резонанса (КДМР), например, детектирования с помощью люминесценции, благодаря своей высокой чувствительности позволил получить много уникальной информации о промежуточных частицах химических реакций, о механизме передачи валентности и др. [220, 221]. Представляется перспективным и возможным применить метод КДМР для изучения процесса перезарядки ионов в жидкой фазе. Также интересно рассмотреть вопрос о специфике применения метода КДМР для изучения процессов на поверхности твердого тела. Решение этих задач естественно начинать с разработки соответствующих теорий.

4) Известно, что в условиях ударной волны в твердой фазе наблюдается много интересных эффектов, например, сильная поляризация образца, изменение направления и скорости реакций и др. [222, 223]. Для ударной волны, кроме высокого давления, характерна высокая температура. Было бы очень заманчиво построить теоретическую модель таких процессов и показать экспериментаторам, какие эксперименты следовало бы поставить, чтобы проверить модель, затем объяснить наблюдаемые эффекты на молекулярном уровне и, возможно, создать новый метод исследования ударных волн.

5) Лазерная химия делает только первые шаги. Известно, что химическое действие лазерного луча может происходить не только через селективное возбуждение колебаний, но и путем возбуждения электронной оболочки [224]. Например, при соответствующем воздействии лазера легко проходит реакция [225]:



На селективном возбуждении электронов основано лазерное разделение изотопов. Задача квантовой химии заключается в том, чтобы разобраться в детальном механизме реакций лазерно возбужденных частиц и рекомендовать, как надо ставить эксперименты, чтобы осуществить каталитическое воздействие лазерного луча на химические реакции.

VI. ПРИКЛАДНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Материаловедение; компьютерное изыскание новых соединений и материалов

Как отмечалось выше, квантовая химия всегда служила тем фундаментом, который обеспечивал развитие новых путей исследования вещества и даже создание целых разделов естествознания, что в конечном счете имело колоссальное практическое значение. Достаточно назвать упомянутую выше молекулярную спектроскопию, которая без соответствующей квантовохимической теории не могла бы решить многих прикладных задач. Однако помимо такого опосредованного влияния на практику, квантовохимические методы все чаще привлекаются для прямого решения конкретных прикладных задач, например, задач, возникающих в материаловедении. Можно привести ряд примеров, когда квантовохимические расчеты оказались полезными для установления связи между макроскопическими свойствами материалов и их атомно-молекулярным строением, и, в конечном счете, для решения технологических задач.

В качестве одного из таких примеров отметим расчеты коэффициентов диффузии в твердых материалах. Эти расчеты представляют особый интерес, если исследование диффузии затруднено вследствие, скажем, сильной радиоактивности. Теоретическое изучение диффузии на атомно-молекулярном уровне важно также для того, чтобы понять механику процесса и создать основу для трактовки более сложных процессов переноса [226]. Модельный расчет энергии активации диффузии гелия в никеле позволил понять природу потенциального барьера, выяснить роль электронной релаксации и степень участия в процессе различных электронных слоев атома Ni [226, 227].

Важны также расчеты физических характеристик примесей и их влияния на свойства материалов. Например, методами квантовой химии рассчитывались геометрические и энергетические характеристики примесного центра, его влияние на собственные дефекты твердого тела и т. п. Подобные расчеты для примесного углерода в железе помогли объяснить ряд важных для техники эффектов [226].

Квантовохимические методы способствовали решению некоторых задач, представляющих интерес для теории солнечных элементов, например, были рассчитаны вероятности безрадиационного распада экситонов в твердом фтористом водороде [226].

Интересный квантовохимический расчет был произведен для выяснения механизма окисления (и вывода из строя) графитового замедлителя в ядерном реакторе. Расчет показал, что окисление происходит на дефектах поверхности графита и что диффузия к ним таких молекул как H_2O и CH_4 , протекает заметно быстрее, чем диффузия кислорода. Поэтому добавление к охлаждающему веществу (CO_2) небольшого количества, например, метана замедляет окисление графита, ибо метан быстро оккупирует его активные центры [226].

Важный вклад внесли квантовохимические расчеты в решение проблемы поиска оптимального аккумулятора (носителя) водорода, как источника химической (топливо) и ядерной энергии [228]. Обычно для этого применяются сплавы переходных металлов. Расчеты дали возможность определить, каков может быть максимальный запас водорода в данном сплаве и показали, в частности, что аморфные тела являются более емкими носителями водорода, чем аналогичные по составу кристаллы.

Развитие теории эффекта Яна — Теллера привело к предсказанию важного для практики явления — гигантской магнитоstriction [201, 229]. Теория была подтверждена экспериментально [230].

Можно указать яркий пример, когда квантовая химия сыграла важную роль в решении одной из фундаментальных задач физики элементарных частиц — в определении истинной массы покоя нейтрино. В ра-

ботах Каплана с сотр. [231, 232] исследована перестройка электронных оболочек ряда молекул тритийпроизводных углеводов и некоторых других соединений, происходящая при β -распаде. Полученные результаты расчета были использованы для обработки экспериментов по нахождению массы покоя нейтрино [233]. Аналогичные, более точные, расчеты позднее были проведены другими авторами [234, 235].

В последние годы наблюдается все возрастающая тенденция с помощью методов квантовой химии рассчитывать устойчивость и свойства еще не синтезированных соединений, давать рекомендации для оптимизации состава и путей синтеза новых лекарственных препаратов и т. п. Так, например, теоретически была доказана устойчивость молекулы C_{60} , которая за ее сферическую форму названа футболом [236, 237]. Ее устойчивость была предсказана еще в 1973 г. с помощью метода Хюккеля [238]. Футболен пока не синтезирован, однако имеются экспериментальные данные, подтверждающие его существование и высокую устойчивость [239, 240]. Отметим также, что квантовохимические расчеты способствовали синтезу нового эффективного антибиотика — квантамицина [241]. В соответствии с рекомендацией квантовохимического расчета он имеет такой состав и строение, при которых устранены негативные качества его аналога — линкомицина.

В ближайшем будущем несомненно еще более расширится компьютерный поиск новых химических соединений и материалов с заранее намеченными свойствами и разработка оптимальных путей их синтеза. Компьютерное моделирование будет направлено также на поиски средств защиты материалов от радиации [242], изучение их поведения в экстремальных условиях и на решение ряда других важных для практики задач [243].

2. Квантовая молекулярная биология

Одной из важнейших областей приложения квантовой химии является молекулярная биология. В последнее десятилетие наблюдается значительный прогресс в этом направлении, которое все полнее представляется на международных конгрессах и конференциях по квантовой химии; организуются также и конференции, посвященные специально этой тематике. Анализ соответствующих вопросов не входит в нашу задачу. Однако, чтобы показать специфику этой обширной области, приведем один пример.

Известна поразительная селективность фотохимического биосинтеза: в природных условиях каждую весну за несколько недель производится миллиарды тонн зеленой массы практически без отходов, в то время как в лабораторных условиях в аналогичных процессах выход желаемого продукта достигает не более 50%. Возникает вопрос, каков механизм такой удивительной моноканальности процесса (чистоты биосинтеза), которая сравнима с селективностью действия ферментов. Квантовая химия должна помочь разрешить эту проблему.

Специфика молекулярной биологии и исключительные успехи в генной инженерии дают основания ожидать, что для создания ЭВМ нового поколения более перспективно применение биоматериалов и биотехнологии [244], чем обычных химических соединений и методов [245]. Теоретический анализ возможных вариантов строения составных элементов биокомпьютера является актуальной задачей, в решение которой современная квантовая химия может внести определенный вклад.

Следует подчеркнуть, что многие крупные задачи молекулярной биологии и фармакологии могут быть решены и уже решаются с помощью компьютерного моделирования. К этим задачам относится, например, прогнозирование биологической активности химических соединений (см. [246, 247]). Простейший вариант такого прогнозирования заключается в следующем. Квантовохимически рассчитывается строение ряда соединений, уже известных, как активные в желаемом смысле,

устанавливаются структурные и электронные признаки, характерные для этой активности, и затем синтезируются новые соединения, обладающие этими признаками.

VII. РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Как отмечалось выше, к настоящему времени в различных областях квантовой химии разработаны эффективные методы исследования. Созданы мощные методы в теории элементарных процессов в газовой фазе, в теории магнитной, электронной и колебательной релаксации в конденсированных фазах, значительное развитие получили методы теории реакций в растворах, теории взаимодействия вещества с излучением и многие другие. Значительные усилия теоретиков и математиков были направлены на решение многоэлектронной проблемы. Здесь исследования велись и ведутся в двух направлениях: а) совершенствование полуэмпирических методов расчета; б) разработка эффективных неэмпирических методов расчета (расчетов из первых принципов — *ab initio*). Развитие методов *ab initio* происходит, главным образом, на пути расширения исходного базиса одноэлектронных функций с целью максимального приближения к хартри-фоковскому пределу и разработки эффективных методов учета корреляции электронов [248].

Одно время казалось, что неэмпирические расчеты должны вытеснить полуэмпирические методы, поскольку первые более строгие и, в пределе, дают точные результаты. Совершенствование методов *ab initio* происходило, однако, очень медленно: в среднем (по данным за 20 лет) размеры систем, в которых реально можно было учесть корреляционные эффекты, увеличивались лишь на полтора электрона в год [249]. Поэтому химия больших молекул развивалась независимо от этих расчетов. Кроме того, оказалось, что по мере совершенствования неэмпирических методов и увеличения числа электронов в системе, катастрофически возрастает необходимое машинное время, что приводит к драматическому возрастанию стоимости расчетов. При применении сверхбыстродействующих ЭВМ (суперкомпьютеров) машинное время сокращается, но стоимость расчетов не падает, а наоборот, еще более увеличивается (в ~ 100 раз) вследствие возрастания стоимости работы ЭВМ в единицу времени [250].

Таким образом, заслуживает внимания мнение, что *ab initio* расчеты молекул в высоком приближении неперспективны для большинства областей химии, так как при таких расчетах практически приходится ограничиваться сравнительно небольшими молекулами. Поэтому на первый план выдвигается задача разработки достаточно эффективных полуэмпирических методов, которые были бы сравнительно дешевыми, «быстрыми» и правильно передавали бы основные характеристики молекулярных систем. В последнее время опубликованы некоторые обнадеживающие подходы по совершенствованию полуэмпирических методов расчета. Так, например, Дьюар [250], исходя из идеи, высказанной Бурштейном и Исаевым [251], предложил новый вариант полуэмпирического метода, почти свободный от наиболее существенных недостатков предыдущих вариантов.

В литературе можно найти ряд убедительных примеров, когда с помощью применения уже существующей методики полуэмпирические расчеты оказываются весьма полезными и обладающими предсказательной силой (см., например, [252–262]), хотя, как известно, не все свойства молекул ими воспроизводятся одинаково адекватно.

Наряду с этим остается, разумеется, задача поиска новых методов решения многоэлектронной задачи. Такие методы необходимы, прежде всего, для расчета очень больших молекул, для которых вполне удовлетворительных методов еще не создано [263]. Здесь, возможно, следует отказаться от стандартного пути простого обобщения моделей, существующих для малых молекул, и пытаться найти новые пути моделирования. Заслуживает внимания метод функционала плотности [264–

267]. Не исключено, что прогресс в вычислительной квантовой химии будет достигнут при таких подходах, в которых волновые функции вообще не фигурируют [263]. Следует отметить также перспективную, но более частную возможность исследований, когда новые (иногда совершенно неожиданные) соотношения между различными свойствами молекул или физическими величинами устанавливаются без решения уравнения Шредингера, на основе таких общих теорем, как теорема Гельмана — Фейнмана или гипервириальные теоремы [268].

По поводу неэмпирических расчетов и перспективы получать с их помощью результаты с высокой точностью, следует отметить также следующее. По мере уточнения расчета происходит постепенный отход от простых моделей. В пределе «точного» расчета полностью теряется наглядность результата; последний, как и в случае эксперимента, надо интерпретировать сызнова, иначе результатом расчета будет только «мертвое» численное значение. Другими словами, и при наличии даже очень широкой компьютеризации квантовой химии физическая модель не утратит своей эвристической роли. Развитие науки в последние 10—20 лет подтверждает эту точку зрения. Достаточно напомнить хотя бы ту роль, которую сыграли и играют в развитии химии правила сохранения орбитальной симметрии [1], или концепция граничных орбиталей [2—4]. Такие обобщения для прогресса науки, пожалуй, важнее, чем сотня иных трудоемких расчетов.

То же самое можно сказать и о других путях применения ЭВМ в квантовой химии. Метод молекулярной динамики и метод статистических испытаний (метод Монте-Карло) могут только дополнить, но не заменить исследования, основанные на физических моделях. Понятно, что существуют очень сложные процессы, исследовать которые практически невозможно иначе, как с помощью компьютерного моделирования.

Известно, что компьютер сам непосредственно не генерирует новых физических или химических идей. Он представляет собой средство для завершения разработки новой идеи, нового метода, и в этом смысле ЭВМ для развития науки играет очень важную, но подчиненную роль. Вместе с тем следует иметь в виду два обстоятельства. При систематической работе с ЭВМ у исследователя возникает новая («компьютерная») форма мышления: эксперимент на ЭВМ подсказывает ему эффективный путь решения задачи, существенно связанный с ЭВМ. Таким образом, осуществляется своего рода обратная связь. Примером такой ситуации может служить метод Лузанова — метод операторной редукции матрицы плотности [269]. В его основе лежит идея разработать такой математический аппарат для учета корреляционных эффектов, который было бы легко переложить на машинный язык. Специфика ЭВМ подсказала, что этой цели может служить алгебраический аппарат. С его помощью автору удалось разработать метод, в котором эффективно учитывается взаимодействие конфигураций без явного использования волновых функций.

Второе обстоятельство связано с тем, что ЭВМ по сути дела представляет собой эффективный прибор для проведения своеобразного компьютерного эксперимента. Если от этого эксперимента ожидается не просто отдельное численное значение какого-нибудь параметра, а более широкая информация об исследуемой системе, то, как и в любом эксперименте, по завершении расчетов требуется интерпретация результатов. При этой интерпретации могут появиться новые представления и новые идеи, важные для решения задачи в целом; и таким путем ЭВМ может оказаться косвенным источником новых идей.

Основополагающие идеи в области квантовой химии появились, как известно, еще до создания ЭВМ. К ним можно отнести метод Гейтлера — Лондона (1927), идею о молекулярных орбиталях (Хюккель, Мулликен, 1930—1932), теорию кристаллического поля — поля лигандов (Бете, Ван-Флек, 1929—1935), метод самосогласованного поля (Фок, 1930), теорему Яна — Теллера (1937), метод переходного состояния

(Эйринг, Поляни, 1935), метод Крамерса в теории реакций (1940) и др. С сожалением надо отметить, что далеко не всегда крупные идеи достаточно быстро получали должное понимание и распространение. Так произошло с теорией поля лигандов, которая начала входить в химию лишь через 25 лет после первых публикаций; теорема Яна — Теллера более четверти века фигурировала в научной литературе как изящный кунштюк, не находивший экспериментального подтверждения и применения; метод Крамерса оставался неизвестным химикам более 30 лет. Последнее привело к тому, что, как упоминалось выше, в теории реакций в растворах долгое время практически не учитывались динамические эффекты. Задача теоретиков, по-видимому, заключается, в частности, в том, чтобы способствовать проникновению новых идей в практику экспериментальных исследований.

* *
*

Как следует из сказанного, квантовая химия играет все возрастающую роль в развитии химии в целом, дает все больше вкладов в практику, в новую технику. Эта миссия квантовой химии осуществляется через ее связи с экспериментом. Задача заключается во всемерном укреплении этих связей, в усилении влияния теории на экспериментальные исследования, в поиске новых путей применения физических методов исследования в химии. В то же время надо совершенствовать методы квантовой химии, разрабатывать эффективные и недорогие способы расчета молекулярных систем. Можно ожидать, что генеральными направлениями развития квантовой химии в ближайшие годы станут теория химических превращений, теоретическое материаловедение и молекулярная биология. Успехи в развитии этих теорий в ближайшие десятилетия, возможно, окажутся сравнимы с успехами теории строения молекул за последние 20—30 лет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971. 151 с.
2. Fukui K. Theory of Orientation and Stereoselection, Berlin: Springer Verlag, 1975. 134 p.
3. Fukui K. //Angew. Chem. 1982. В. 94. S. 852—861.
4. Fukui K., Kato S., Fujimoto H. //J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1—7.
5. Hoffmann R. //Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1982. V. 21. P. 711—724.
6. Hoffmann R. //Science. 1981. V. 211. № 4486. P. 995—1002.
7. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986. 246 с.
8. Базилевский М. В., Рядой В. М. //Современные проблемы квантовой химии. Методы квантовой химии в теории межмолекулярных взаимодействий и твердых тел. Л.: Наука, 1987. С. 3—36.
9. Dunning Th. H., Harding R. B. //Theory of Chemical Reaction Dynamics/Ed. Bader M. Boca Raton (Florida): CRC Press, 1985. V. 1. P. 1—69.
10. Kuntz P. J. //Ibid. 1985. V. 1. P. 71—90.
11. Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations/Ed. Truhlar D. G. N. Y.: Plenum. 1981. 866 p.
12. Murrell J. N., Carter S., Farantos S. C. et al. Molecular Potential Surfaces. N. Y.: J. Wiley. 1984. 197 p.
13. Truhlar D. G., Steckler R., Gordon M. S. //Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 217—236.
14. Чаркин О. П., Болдырев В. И. Потенциальные поверхности и структурная нежесткость неорганических молекул. Итоги науки и техники. Сер. Неорганическая химия. М.: Изд-во ВИННИИ, 1980. Т. 8. 155 с.
15. Pross A. //Adv. in Phys. Org. Chemistry. 1985. V. 21. P. 99—196.
16. Moylan C. R., Brauman J. I. //Ann. Rev. Phys. Chem. 1983. V. 34. P. 187—215.
17. Kebabian P. //Environmental Effects on Molecular Structure and Properties/Ed. Pullman B. Dordrecht — Boston: D. Reidel Publ. 1976. V. 8. P. 588.
18. Mingos D. M. P., Hower J. C. //Structure and Bonding. 1985. V. 63. P. 1—63.
19. Christiansen P. A., Ernster W. C., Pitzer K. S. //Ann. Rev. Phys. Chem. 1985. V. 36. P. 407—432.
20. Weltner W., Jr., Van Zee R. J. //Ibid. 1984. V. 35. P. 291—327.
21. Степанов Н. Ф., Путьшев В. И. //Современные проблемы квантовой химии/Под ред. Веселова М. Г. Л.: Наука, 1986. С. 5—77.

22. Cederbaum L. S.//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 5714—5728.
23. Cederbaum L. S., Koppel H.//Chem. Phys. Lett. 1982. V. 87. P. 14—17.
24. Берсукер И. Б., Димогло А. С., Левин А. А.//Современные проблемы квантовой химии/Под ред. Веселова М. Г. Л.: Наука, 1986. С. 78—122.
25. Cotton F. A.//Chem. Soc. Rev. 1983. V. 12. P. 35—51.
26. Prassides K., Schatz P. H.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 5588—5597.
27. Плотников В. Г., Овчинников А. А.//Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 444—476.
28. Плотников В. Г.//Там же. 1980. Т. 49. С. 327—361.
29. Медведев Э. С., Ошеров В. И. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. М.: Наука, 1983. 280 с.
30. Drickamer H. G.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 25—47.
31. Clouthier D. J., Ramsay D. A.//Ibid. 1983. V. 34. P. 31—58.
32. Altkorn R., Zare R. N.//Ibid. 1984. V. 35. P. 265—289.
33. Friedrich D. M., McClain W. M.//Ibid. 1980. V. 31. P. 599—677.
34. Atom-Molecule Collision Theory/Ed. Bernstein R. B. New York — London: Plenum, 1979. 779 p.
35. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 311 с.
36. Schuster P.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1981. V. 20. P. 546—568.
37. Бурштейн К. Я.//Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. С. 3—9.
38. Zeegers-Huyskins Th., Huyskins P.//Molecular Interaction/Eds Ratajczak H., Orville-Thomas W. J. London: Wiley, 1981. V. 2. P. 48—76.
39. Hobza P., Zahradnic R.//Int. J. Quant. Chem. 1983. V. 23. P. 325—338.
40. Sokolov N. D.//Croat. chem. acta. 1982. V. 55. № 1—2. P. 223—231.
41. Schuster P., Karpfen A., Beyer A.//Molecular Interaction/Eds Orville-Thomas W., Ratajczak H. London: Wiley, 1980. V. 1. P. 117—146.
42. Clementi E., Kistenmacher H., Kolos W., Romano S.//Theor. chim. acta. 1980. V. 55. P. 257—266.
43. Cohen M. L., Lonil S. G.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1984. V. 35. P. 537—562.
44. Agouris P., Demuch J.//Ibid. 1984. V. 35. P. 49—73.
45. Spicer W. E.//Optical Properties of Solids/Ed. Abeles F. Amsterdam: North Holland Publ. 1972. P. 1018.
46. Brundle C. R.//Electronic Structure and Reactivity of Metal Surface/Ed. Derovane E. G., Lucas A. Adv. Study Inst. Ser. N. Y.: Plenum, 1976. V. B16. P. 389—457.
47. Roberts M. W.//Adv. in Catal. 1980. V. 29. P. 55—95.
48. Казанский В. Б.//Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 1057—1069.
49. Чувылкин Н. Д., Корсунский В. А., Казанский В. Б.//Там же. 1985. Т. 59. С. 1070—1084.
50. Чувылкин Н. Д.//Там же. 1985. Т. 59. С. 1085—1098.
51. Багатурьянц А. А.//Там же. 1985. Т. 59. С. 1118—1135.
52. Pisanì C., Dovesi R., Ugliengo P.//Phys. stat. sol. (B). 1983. V. 116. P. 219—259.
53. Чувылкин Н. Д., Жидомиров Г. М., Кузьминский М. Б., Багатурьянц А. А. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М.: Изд-во ВИНТИ, 1980. Т. 8. С. 1—183.
54. Жидомиров Г. М., Счастнев П. В., Чувылкин Н. Д. Квантовохимические расчеты магнитно-резонансных параметров. Новосибирск: Наука, 1987. 565 с.
55. Губанов В. А., Курмаев Э. Э., Ивановский А. Л. Квантовая химия твердого тела. М.: Наука, 1984. 304 с.
56. Далидич Ф. И.//Теоретические проблемы химической физики/Под ред. Кузнецова Н. М. и др. М.: Наука, 1982. С. 102—121.
57. Klymenko V. E., Krivonoz V. Ia., Ovchinnikov A. A., Ukrainskii I. I.//J. Phys. and Chem. of Solids. 1978. V. 39. P. 359—365.
58. Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-Onedimensional Structures/Ed. Rouxel J. Dordrecht: Reidel Publ., 1986. 648 p.
59. Kertesz M.//Adv. Quant. Chem. 1982. V. 15. P. 161—214.
60. Эварестов Р. А. Квантовохимические методы в теории твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 280 с.
61. Эварестов Р. А., Котомин Е. А., Ермошкин А. Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкозонных твердых телах. Рига: Зинатне, 1983. 287 с.
62. Харрисон У. А. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. М.: Мир, 1983. Т. 1. 381 с. Т. 2. 332 с.
63. Левин А. А. Введение в квантовую химию твердого тела. М.: Химия, 1974. 237 с.
64. Smalley R. E.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1983. V. 34. P. 129—153.
65. Levy D. H.//Ibid. 1980. V. 31. P. 197—225.
66. Intramolecular Dynamics/Eds. Jortner J., Pullman B. Dordrecht: Reidel Publ. 1982. 605 p.
67. Gudeman G. S., Saykally R. J.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1984. V. 35. P. 387—418.
68. Frey H., Pimentel G. C.//Ibid. 1985. V. 36. P. 491—524.
69. Кейзер В., Лоберо А.//Нелинейная спектроскопия/Под ред. Бломбергера Н. М.: Мир, 1979. С. 528—555.
70. Bondybey V. E.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1984. V. 35. P. 591—612.
71. Crim F. F.//Ibid. 1984. V. 35. P. 657—691.
72. Miller W. H.//Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 19—27.
73. Reisler H., Witting C.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1986. V. 37. P. 307—349.
74. Noid D. W., Koszykowski M. L., Markus M. A.//Ibid. 1981. V. 32. P. 267—309.
75. Кривошей Н. В., Литинский Г. Б., Лузанов А. В.//Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 759—769.

76. Кузнецов Н. М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982. 221 с.
77. Кузнецов Н. М.//Теоретические проблемы химической физики/Под ред. Кузнецова Н. М. и др. М.: Наука, 1982. С. 71—89.
78. Robiette A. G., Duncan J. L.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1983. V. 34. P. 245—273.
79. Киселев А. А.//Современные проблемы квантовой химии/Под ред. Веселова М. Г. Л.: Наука, 1986. С. 253—317.
80. Legon A. C.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1983. V. 34. P. 275—300.
81. Fogarasi G., Pulay P.//Ibid. 1984. V. 35. P. 191—213.
82. Strouss H. L.//Ibid. 1983. V. 34. P. 301—328.
83. Спиридонов В. П., Ищенко А. А., Засорин Е. З.//Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 101—126.
84. Bunker P. R.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1983. V. 34. P. 59—75.
85. Жилинский Б. И., Истомин В. А., Степанов Н. Ф.//Современная физическая химия. М.: Изд-во МГУ, 1979. Т. 11. С. 259—304.
86. Ichikawa M.//Acta Cryst. 1978. V. B34. P. 2074—2080.
87. Йогансен А. В., Розенберг М. Ш.//Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. С. 53—59.
88. Grech E., Malarski Z., Sobczyk L.//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 128. P. 259—263.
89. Jonas J., Gutowsky H. S.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1980. V. 31. P. 1—27.
90. Dynamic NMR Spectroscopy/Eds Diel P. et al. Berlin: Springer Verlag, 1978. 214 p.
91. Khazanovich T. N., Mironov V. D.//Mol. Phys. 1985. V. 55. № 1. P. 145—159.
92. Baer M.//Theory of Chemical Reaction Dynamics/Ed. Baer M. Boca Raton: CRC Press, 1985. V. 1. P. 91—161.
93. Krajanovich D. J., Parmenter Ch. S., Catlett D. L., Jr.//Chem. Rev. 1987. V. 87. № 1. P. 237—288.
94. Никитин Е. Е.//Теоретические проблемы химической физики/Под ред. Кузнецова Н. М. и др. М.: Наука, 1982. С. 11—23.
95. Ошеров В. И.//Там же. С. 24—34.
96. Schatz G. C.//Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 81—89.
97. Никитин Е. Е., Уманский С. Я.//Теоретические проблемы химической физики/Ред. Кузнецов Н. М. и др. М.: Наука, 1982. С. 34—52.
98. Никитин Е. Е. Элементарные процессы передачи энергии в системе трех атомов. Итоги науки и техники. Радиационная химия, фотохимия. М.: Изд-во ВИНТИ, 1985. Т. 8. 146 с.
99. Шалашилин Д. В., Овчинникова М. Я., Никитин Е. Е. Хим. физика, 1986. Т. 5. № 6. С. 750—761.
100. McCaffery A. J., Proctor M. J., Whitaker B. J.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1986. V. 37. P. 223—244.
101. Kneba M., Wolfrum J.//Ibid. 1980. V. 31. P. 47—79.
102. Lupo D. W., Quack M.//Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 181—216.
103. Leone S. R.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1984. V. 35. P. 109—135.
104. Baer M.//Adv. Chem. Phys. 1982. V. 49. P. 191—309.
105. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 455 с.
106. Basilevsky M. V., Ryaboy V. M.//Adv. Quantum Chem. 1982. V. 15. P. 1—83.
107. Basilevsky M. V., Chudinov G. E., Ryaboy V. M.//Chem. Phys. 1986. V. 104. № 2. P. 265—280.
108. Kouri D. J.//Theory of Chemical Reaction Dynamics/Ed. Baer M. Boca Raton: CRC Press, 1985. V. 1. P. 163—225.
109. Theory of Chemical Reaction Dynamics/Ed. Baer M. Boca Raton: CRC Press, 1985. V. 2. P. 181—218.
110. Porter R. N.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1974. V. 25. P. 317—355.
111. Truhlar D. G., Muckerman J. T.//Atom-Molecule Collision Theory: a Guide for the Experimentalists/Ed. Bernstein R. B. N. Y.: Plenum Press, 1975. 505 p.
112. Raff L. M., Thompson D. L.//Theory of Chemical Reaction Dynamics/Ed. Baer M. Boca Raton: CRC Press, 1985. V. 3. P. 1—121.
113. Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Лившицкий А. А.//Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. Гл. 3, 4.
114. Child M. S.//Theory of Chemical Reaction Dynamics/Ed. Baer M. Boca Raton: CRC Press, 1985. V. 3. P. 247—278.
115. Глессстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
116. Wigner E.//Trans. Faraday Soc. 1938. V. 34. P. 39—50.
117. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Резников А. И., Уманский С. Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976. 191 с.
118. Truhlar D. C., Wyatt R. E.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1976. V. 27. P. 1—43.
119. Walker R. B., Kupperman A.//Ibid. 1980. V. 31. P. 401—433.
120. Pechukas P.//Dynamics of Molecular Collissions/Ed. Miller W. H. N. Y.: Plenum Press, 1976. Part B. P. 269—322.
121. Truhlar D. G., Garrett B. C.//Acc. Chem. Res. 1980. V. 13. P. 440—448.
122. Bondi D. K., Connor J. N. et al.//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 5981—5989.
123. Ovchinnikov A. A., Ovchinnikova M. Ya.//Adv. Quant. Chem. 1982. V. 16. P. 161—227.
124. Truhlar D. G., Isaacson A. D., Garrett B. C.//Theory of Chemical Reaction Dynamics/Ed. Baer M. Boca Raton: CRC Press, 1985. V. 4. P. 65—137.
125. Marcus R. A.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1964. V. 15. P. 155—196.

126. Энтелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973. 416 с.
127. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. Кинетика химических реакций в полярных растворителях. Итоги науки и техники. М.: Изд-во ВИНТИ, 1973. Т. 2. 209 с.
128. Bockris J. O. M., Khan S. U. M.//Quantum Electrochemistry. N. Y.: Plenum Press, 1970. 560 p.
129. Kramers H. A.//Physica. 1940. V. 7. P. 284—296.
130. Adelman S. A.//Adv. Chem. Phys. 1980. V. 44. P. 143—253.
131. Овчинникова М. Я.//Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 3—9.
132. Зусман Л. Д.//Теорет. и эксперим. химия. 1979. Т. 15. С. 227—239.
133. Александров И. В.//Теорет. и эксперим. химия. 1980. Т. 16. С. 435—448.
134. Alexandrov I. V.//Chem. Phys. 1980. V. 51. P. 449—457.
135. Zusman L. D.//Ibid. 1980. V. 49. P. 295—304.
136. Yakobson B. I., Burstein A. I.//Ibid. 1980. V. 49. P. 385—395.
137. Mikkelsen K. V., Ratner M. A.//Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 113—153.
138. Aroeste H.//Adv. Chem. Phys. 1964. V. 6. P. 1—83.
139. Fong F.//Theory of Molecular Relaxation. N. Y.: J. Wiley, 1975. 314 p.
140. McCommon J. A., Karplus M.//Acc. Chem. Res. 1983. V. 16. P. 187—193.
141. Hynes J. T.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1985. V. 36. P. 573—597.
142. Hynes J. T.//Theory of Chemical Reaction Dynamics/Ed. Baer M. Boca Raton. CRC Press, 1985. V. 4. P. 171—234.
143. Rosenstein R. A.//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 493—507.
144. Rösch N.//Chem. Phys. 1973. V. 1. P. 220—235.
145. Montgomery J. A., Jr., Chandler D., Berne B. J.//J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 4056—4066.
146. Kapral R.//Ibid. 1972. V. 56. P. 1842—1847.
147. Kutz H. D., Oppenheim I., Ben-Reuven A.//Ibid. 1974. V. 61. P. 3313—3326.
148. Grote R. F., Hynes J. T.//Ibid. 1981. V. 75. P. 2191—2198.
149. Northrup S. H., Hynes J. T.//Ibid. 1978. V. 69. P. 5246—5278.
150. Fischer S.//Ibid. 1970. V. 53. P. 3195—3207.
151. Fischer S. F., Ratner M. A.//Ibid. 1972. V. 57. P. 2769—2776.
152. Freed K. F., Fong F.//Ibid. 1975. V. 63. P. 2890.
153. Fleming G. R.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1986. V. 37. P. 81—104.
154. Lin M. C., Ertl G.//Ibid. 1986. V. 37. P. 587—615.
155. Hamilton C. E., Kinsey J. L., Field R. W.//Ibid. 1986. V. 37. P. 493—524.
156. Fayer M. D.//Ibid. 1982. V. 33. P. 63—87.
157. Kosower E. M.//Ibid. 1986. V. 37. P. 127—156.
158. Evans M., Evans G. J., Coffey W. T., Crigolini P.//Molecular Dynamics. N. Y.: J. Wiley, 1982. 652 p.
159. Berens P. H., Bergsma J. P., Wilson K. R.//Time-Resolved Vibrational Spectroscopy/Ed. Atkinson G. H. N. Y.: Acad. Press, 1983. P. 59—62.
160. Borštnik B., Pumpernik D., Janežic D., Ažman A.//Molecular Interactions/Eds Ratajczak H., Orville-Thomas W. J. N. Y.: J. Wiley, 1980. V. 1. P. 203—229.
161. Oxtoby D. W.//Adv. Chem. Phys. 1979. V. 40. P. 1—48.
162. Vibrational Spectroscopy of Molecular Liquids and Solids/Ed. Bratos S. et al. New York — London: Plenum Press, 1980. 464 p.
163. Bratos S. Croat. chem. acta. 1982. V. 55. № 1—2. P. 15—22.
164. Spiess H. W.//NMR. Basic Principles and Progress. 1978. V. 15. P. 55—214.
165. Метод спиновых меток. Теория и применения/Под ред. Берлинера Л. М.: Мир, 1979. 639 с.
166. Klein M. L.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1985. V. 36. P. 525—548.
167. Tully J. C.//Ibid. 1980. V. 31. P. 319—343.
168. Goodman F. O., Wachman H. Y.//Dynamics of Gas-Surface Scattering. N. Y.: Academic, 1976. 327 p.
169. Gerber R. B.//Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 29—79.
170. Bernasek S. L.//Ibid. 1987. V. 87. P. 91—100.
171. George Th. F., Lee K. T. et al.//Theory of Chemical Reaction Dynamics/Ed. Bear M. Boca Raton: CRC Press, 1985. V. 4. P. 139—169.
172. Tully J. C.//J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 1975—1985.
173. McGreery J. H., Wolken G. Jr.//Ibid. 1976. V. 64. P. 2845—2853.
174. Gadzuk J. W.//Surf. Sci. 1982. V. 118. P. 180—192.
175. Brenig W.//Z. Phys. B. 1970. B. 236. S. 81—91.
176. Кожушнер М. А.//Теоретические проблемы химической физики/Под ред. Кузнецова Н. М. и др. М.: Наука, 1982. С. 238—258.
177. Жданов В. П., Замараев К. И.//Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 1112—1117.
178. Сакун В. П.//Теоретические проблемы химической физики/Под ред. Кузнецова Н. М. и др. М.: Наука, 1982. С. 220—238.
179. Gortel Z. W., Kreuzer H. J., Teshima R.//Phys. Rev. B. 1980. V. 22. P. 5655—5670.
180. Goldys E., Gartel Z. W., Kreuzer H. J.//Surf. Sci. 1982. V. 116. P. 33—65.
181. Kozhushner M. A., Prostnev A. S., Rosovskii M. O., Shub B. R.//Phys. status solidi. 1986. V. B136. P. 557—565.
182. Maday T., Ramaker D., Stockbauer R.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1984. V. 35. P. 215—240.
183. Ellis T. H., Dubois L. H., Kevan S. D., Cardillo M. J.//Science. 1985. V. 230. № 4723. P. 256—261.
184. Campion A.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1985. V. 36. P. 549—572.

185. Adelman S. A., Doll J. D.//Acc. Chem. Res. 1977. V. 10. P. 378—384.
186. Kiselev V. F., Krylov O. V.//Adsorption Processes on Semiconductor and Dielectric Surfaces. Berlin — Heidelberg: Springer Verlag, 1985. 287 p.
187. Klier K.//Adv. in Catal. 1982. V. 31. P. 243—312.
188. Royer G. P.//Ibid. 1980. V. 29. P. 197—227.
189. Волькенштейн М. В., Голованов И. Б., Соболев В. М. Молекулярные орбитали в энзимологии. М.: Наука, 1982. 190 с.
190. Окислительно-восстановительные металлоферменты и их модели. Теоретические и методические аспекты. Сб. научных статей/Под ред. Лихтенштейна Г. И. Черноголовка, 1982. Ч. 1. 115 с. Ч. 2. 110 с.
191. Долотов С. М., Южакова О. А., Герасимов Г. Н., Абкин А. Д.//Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22. Б. 575—577.
192. Гольдманский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н. Туннельные явления в химической физике М.: Наука, 1986. 294 с.
193. Basilevsky M. V., Gerasimov G. N., Petrochenko S. I.//Chem. Phys. 1982. V. 72. P. 349—361.
194. Базилевский М. В., Герасимов Г. Н., Петроченко С. И.//Хим. физика. 1984. С. 162—168.
195. Овчинникова М. Я.//Теоретические проблемы химической физики/Под ред. Кузнецова Н. М. и др. М.: Наука, 1982. С. 89—102.
196. Ovchinnikova M. Ya.//Chem. Phys. 1979. V. 36. P. 85—96.
197. Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. 323 с.
198. Берсукер И. Б. Вибронные взаимодействия в современной химии. М.: Наука, 1987. 300 с.
199. Whelton R. L., Ezra G. S., Cant E. R.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1985. V. 36. P. 227—320.
200. Bersuker I. B., Ogurtsov I. Ya.//Adv. Quant. Chem. 1986. V. 18. P. 1—84.
201. Вехтер В. Г., Каплан М. Д.//Журн. эксперим. и теорет. физики. 1984. Т. 87. С. 1774—1783.
202. Eberhard M. E., Johnson K. H. et al.//J. Non-Crystalline Solides. 1986. V. 83. № 1. P. 12—26.
203. Перлин Ю. Е., Цукерблат Б. С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев: Штиинца, 1974. 305 с.
204. Берсукер И. Б., Вехтер В. Г., Левин А. А.//Современные проблемы квантовой химии/Под ред. Весселова М. Г. Л.: Наука, 1986. С. 212—252.
205. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979. 592 с.
206. Domcke W., Köppel H., Cederbaum L. S.//Mol. Phys. 1981. V. 43. P. 851—875.
207. Baer M.//Theory of Chemical Reaction Dynamics/Ed. Baer M. Boca Raton: CRC Press, 1985. V. 2. P. 219—280.
208. Ветчинкин С. И., Бахрах В. Л., Уманский И. М.//Журн. эксперим. и теорет. физики. 1981. Т. 81. С. 1182—1190.
209. Ветчинкин С. И., Бахрах В. Л., Иевлева Л. Д., Попов А. С.//Там же. 1985. Т. 89. С. 808—816.
210. Fedorov M. V., Kudrevatova O. V. et al.//Opt. Commun. 1975. V. 13. P. 299—302.
211. Ветчинкин С. И., Бахрах В. Л.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 48. С. 715—723.
212. Milfeld K. F., Wyatt R. E.//Phys. Rev. A. 1983. V. 27. P. 72—94.
213. Ветчинкин С. И.//Теоретические проблемы химической физики/Под ред. Кузнецова Н. М. и др. М.: Наука, 1982. С. 121—141.
214. Дж. Уо. Новые методы ЯМР в твердых телах. М.: Мир, 1978. 178 с.
215. Иванов Ю. Н., Провоторов Б. Н., Фельдман Э. Б.//Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 27. № 4. С. 164—168.
216. Корст Н. Н., Анциферова Л. Н.//Успехи физ. наук. 1978. Т. 126. С. 67—99.
217. Ветчинкин С. И., Зимонт С. Л., Христенко С. В. и др.//Поверхность. 1987. № 7. С. 90—95.
218. Князев С. А., Зырянов Г. К., Пчелкин И. А.//Успехи физ. наук. 1985. Т. 146. С. 73—104.
219. Vager Z., Kanter E. P. et al.//Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 2793—2795.
220. Кубарев С. И., Шустов А. С.//Теоретические проблемы химической физики/Под ред. Кузнецова Н. М. и др. М.: Наука, 1982. С. 198—220.
221. Frankovich E. L., Kubarev S. I.//Triplet State ODMR Spectroscopy/Ed. Clars R. N. Y.: J. Wiley, 1982. P. 137—183.
222. Клименко В. Ю., Дремин А. Н.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. С. 1379—1381.
223. Еникеев С. У., Кубарев С. И., Пономарев О. А.//Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23. С. 68—75.
224. Lam K. S., George Th. F.//Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 155—166.
225. Hering P., Brooks Ph. R., Curl R. F., Judson R. S. et al.//Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. P. 687—690.
226. Hayns M. R.//Int. J. Quant. Chem. 1982. V. 21. P. 217—229.
227. Wilson W. D., Bisson C. L., Baskes M. I.//Phys. Rev. 1981. V. B24. P. 5616—5620.
228. Bicerano J., Keem J. E., Schlegel H. B.//Theor. chim. acta. 1986. V. 70. P. 265—296.
229. Вехтер В. Г., Каплан М. Д.//Физика твердого тела. 1974. Т. 16. С. 1630—1634.

230. Вехтер В. Г., Казей З. А., Каплан М. Д., Соколов В. И.//Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. С. 287—290.
231. Каплан И. Г., Смутный В. Н., Белов Г. В.//Журн. эксперим. и теорет. физики. 1983. Т. 84. С. 833—849.
232. Kaplan I. G., Smelov G. V., Smutny V. N.//Phys. Lett. 1985. V. B161. P. 389—392.
233. Boris S., Golutvin A., Laplin L. et al.//Ibid. 1985. V. B159. P. 217—222.
234. Kolos W., Jeziorski B., Szalewicz K., Monkhorst H. J.//Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 551—559.
235. Fochler O., Jeziorski B., Kolos W. et al.//Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 1388—1395.
236. Satpathy S.//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 130. P. 545—550.
237. Disch R. L., Schulman J. M.//Ibid. 1986. V. 125. P. 465—466.
238. Бочзар Д. А., Гальперн Е. Г.//Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. С. 610.
239. Krolo H. W., Heath J. R., O'Brien S. et al.//Nature. 1985. V. 318. № 14. P. 162—163.
240. Baum R. M.//Chem. and Eng. News. 1985. V. 63. № 51. P. 20—22.
241. Hanessian S., Sato K., Laik T. J. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 6114—6115.
242. Каплан И. Г., Митерев А. М.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 713—742.
243. Овчинников А. А., Болдырев А. И.//Там же. 1986. Т. 55. С. 539—554.
244. Haddon R. C., Lamola A. A.//Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1985. V. 82. P. 1874—1878.
245. Garter F. L.//Physica. D. 1984. V. 10. P. 175—194.
246. Koufman J. J.//Int. J. Quant. Chem. 1981. P. 419—439.
247. Берсукер И. Б., Горбачев М. Ю., Димогло А. С.//Биоорганич. химия. 1987. Т. 13. № 1. С. 38—44.
248. Hehre W. J., Radom L. et al. Ab initio Molecular Orbital Theory. N. Y.: J. Wiley, 1986. 548 p.
249. Clementy E., Corongiu G., Gratarola M. et al.//Int. J. Quant. Chem. Quantum Chemistry Symposium. 1982. № 16. P. 409—433.
250. Dewar M. J. S., Zeebisch E. G., Healy E. F., Stewart I. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3902—3909.
251. Burststein K. Ya., Isaev A. N.//Theor. chim. acta. 1984. V. 64. P. 397—401.
252. Bingham R. C., Dewar M. J. S., Lo D. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1285—1318.
253. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Зубков В. А. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. А26. С. 2534—2541.
254. Якиманский А. В., Зубков В. А., Кудрявцев В. В., Котон М. М.//Там же. 1986. Т. А28. С. 821—828.
255. Майер Г. В., Галеева А. И.//Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 57. С. 858—862.
256. Абикумов Г. А., Местечкин М. М., Полтавец В. Н., Симонов А. П.//Квантовая электрон. 1978. Т. 5. С. 1975—1981.
257. Kachkovski A. D., Kudynova M. A., Shapiro B. I. et al.//Dyes and Pigments. 1984. V. 5. P. 295—306.
258. Дядюша Г. Г., Альперович М. А., Тюрин В. С., Качковский А. Д.//Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 3. С. 298—302.
259. Силкин Б. Я., Макаров С. П., Минкин В. И.//Химия гетероцикл. соединений. 1982. С. 1028—1036.
260. Миняев Р. М., Юдильевич И. А., Минкин В. И.//Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 19—29.
261. Burststein K. Ya., Isaev A. N.//J. Mol. Struct. (Theochim) 1985. V. 133. P. 263—268.
262. Williams I. H., Spangler D., Femec D. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 31—40.
263. Clementy E.//Computational Aspects for large Chemical Systems. Lecture Notes in Chemistry. Berlin — Heidelberg — New York: Springer Verlag, 1980. № 19. 184 p.
264. Parr R. G.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1983. V. 34. P. 671—756.
265. Борисов Ю. А.//Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 619—636.
266. Местечкин М. М. Метод матрицы плотности в теории молекул. Киев: Наук. думка, 1977. 352 с.
267. Local Density Approximation in Quantum Chemistry and Solid State Physics/Eds Dahl J. P., Avery J. New York — London: Plenum, 1984. 851 p.
268. Ребане Т. К., Пенкина Н. Н. Масштабное преобразование в квантовой теории атомов и молекул. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. 206 с.
269. Лузинов А. В.//Физика молекул. 1981. № 10. С. 65—96.

Институт химической физики
АН СССР, Москва