

Полуэмпирические расчеты ППЭ начаты работой Лондона 1929 г., предложившего формулу связи потенциальной энергии для молекулы H_2 :

$U = A + \alpha$, A - вклад кулоновского взаимодействия, α - энергия обменного взаимодействия электронов.

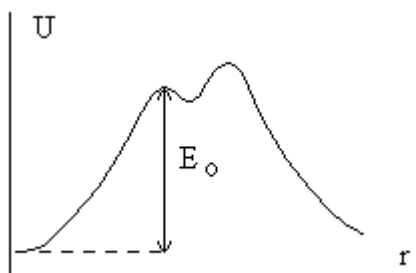
Для системы из трех атомов X, Y, Z потенциальная энергия равна:

$$U_{xyz} = A_{xy} + B_{yz} + C_{zx} - \left\{ \frac{1}{2} \left[(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2 \right] \right\}^{1/2}.$$

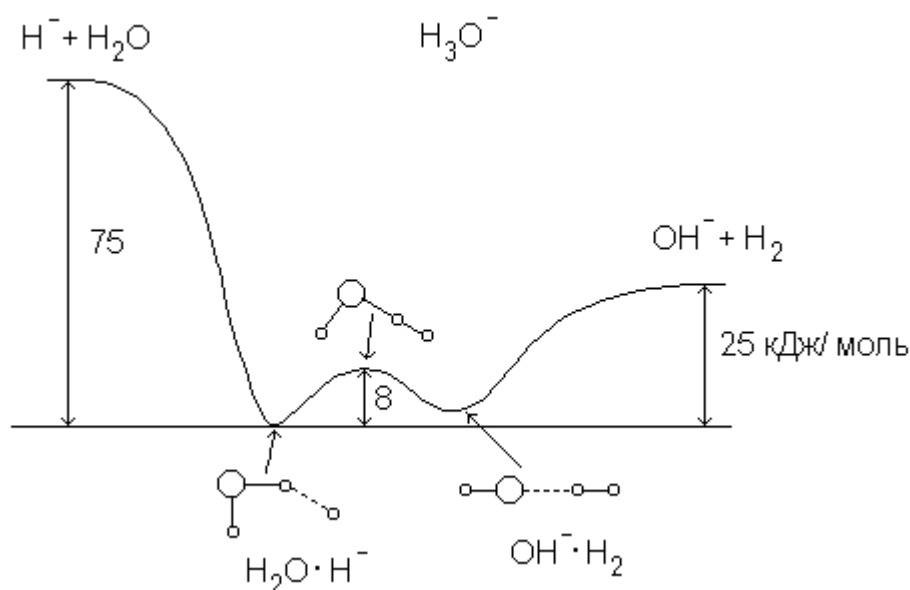
Доля кулоновской энергии мала и при расстояниях больших или равных равновесному параметр доли кулоновской энергии

$$\rho = \frac{A}{A + \alpha} \approx 0,10 - 0,15.$$

Для системы $H + H_{20} \rightarrow H + H_{2p}$ первой попыткой построить ППЭ была работа Эйринга и Поляны. Полную энергию молекулы ($A + \alpha$) определяли по формуле Морса. Такой подход называют методом ЛЭП. В методе ЛЭП была получена кривая:



Углубление на вершине потенциального барьера означает образование более или менее стабильного промежуточного состояния. Вообще говоря, такие случаи возможны, но не для данной системы. Внизу пример с минимумом.



Для того, чтобы удалить углубление, Сато модифицировал метод ЛЭП. Он ввел триплетное отталкивание, рассчитываемое по антиморсовской функции:

$$U_3 = \frac{1}{2} D_e \left[e^{-2\beta(r-r_e)} + 2e^{-\beta(r-r_e)} \right].$$

U_1 рассчитывает по основной формуле Морса. В соответствии с формулой Гайтлера-Лондона доля кулоновской и обменной энергий оцениваются как:

$$A + \alpha = (1 + k)U_1 \quad \text{и} \quad A - \alpha = (1 - k)U_3.$$

Здесь k соответствует квадрату интеграла перекрывания и в расчетах Сато принимал k постоянной величиной (0 до 0,20) и никогда не получал углубления на вершине потенциальной кривой - метод ЛЭПС.

Порядок связи - энергия связи (ПС-ЭС).

Для приближенной оценки параметров активированного комплекса достаточно успешно применяют метод ПС-ЭС, предложенный Джонстоном и Парром. В отличие от предыдущих способов здесь проводится оценка только сечения потенциальной энергии по координате реакции.

Первое допущение метода заключается в использовании правила Полинга для равновесных расстояний в молекулах (например двойные связи): $r = r_s - 0,26 \ln n$, r_s - равновесное расстояние одинарной связи, n - порядок (кратность) связи.

2-ое допущение состоит в том, что рвущаяся связь меняет свой порядок от 1 до 0, а образующаяся от 0 до 1, а их сумма всегда равна единице. Отсюда получается путь по координате реакции.

$$r_1 = r_{1s} - 0,26 \ln(n) \text{ и } r_2 = r_{2s} - 0,26 \ln(1 - n), \text{ т.е. } r_2 = r_{2s} - 0,26 \ln\{1 - \exp[(r_1 - r_{1s}) / 0,26]\}$$

Теперь надо оценить высоту энергетического барьера. Предполагается соотношение энергий связи:

$$D = D_s n^p \text{ или } \ln \frac{D}{D_s} = \frac{p(r_s - r)}{0,26}, p - \text{ индекс связи.}$$

Для нахождения индекса связи делается следующее допущение. Порядок связи между атомами зависит от места в периодической таблице соответствующего элемента. Тогда p легко определить по свойствам двухатомных комплексов благородных газов (XY , где $X, Y = \text{He, Ne, Ar...}$). Атомы благородных газов должны быть в том же периоде, что и атомы сравниваемой связи. Тогда связи H-H соответствует комплекс He - He , а H - Br : He - Kr . Тогда p найдем по формуле: $p = 0,26 \ln(D_s / \epsilon_x) / (r_x - r_s)$, x - символ комплекса XY , ϵ_x и r_x - глубина потенциальной ямы и равновесное расстояние потенциала Л -Д для XY .

Так для связи H - H p равно 1,041, $\text{CH}_3\text{-H}$ - 1,087, а для J-H - 0,811 А. Таким образом, мы можем рассчитать изменение энергии связи вдоль пути реакции. Для молекулы в синглетном состоянии образующаяся связь будет синглетна и в реакции $A + BC \rightarrow AB + C$ атомы A и C будут иметь параллельные спины. Тогда появится потенциальная энергия отталкивания и потенциальная энергия линейного комплекса будет иметь вид (заменяя D на U):

$$U_{ABC} = D_{BC} - U_{BC} - U_{AB} + U_3, \text{ где}$$

D_{BC} - энергия связи, задающей уровень отсчета,

U_{BC}, U_{AB} - энергии разрывающейся и образующейся связи в АК, $U_{BC} = D_{s,BC} n_{BC}^{p_{BC}}$

U_3 - энергия триплетного отталкивания.

Триплетное отталкивание считаем по формуле Сато-Морса:

$$U_3 = \frac{1}{2} D_s \exp(-\beta \Delta r_3) \left[1 + \frac{1}{2} \exp(-\beta \Delta r_3) \right], \text{ где } \beta - \text{ параметр Морса}$$

$\Delta r_3 = r_{BC} + r_{AB} - r_{AC}$ - отклонение от равновесного расстояния.

Т.к. $\Delta r_3 = r_{BC,s} + r_{AB,s} - r_{AC} - 0,26 \ln n_{BC} n_{AB}$, то

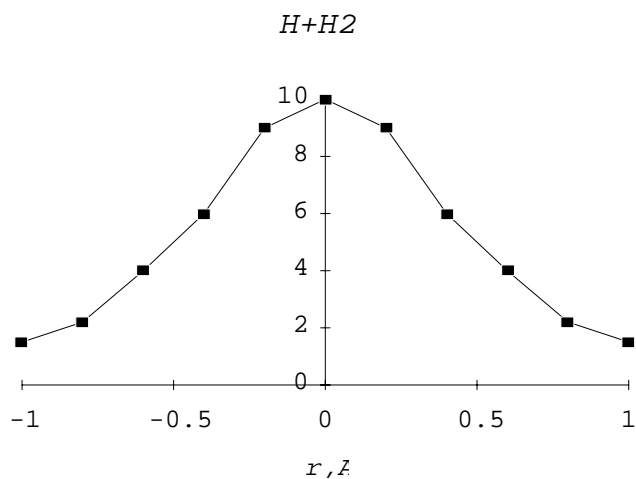
$$U_{ABC} = D_{BC,s} (1 - n_{BC})^{p_{BC}} - D_{AB,s} n_{AB}^{p_{AB}} + D_{AC} b (n_{BC} n_{AB})^{0,26\beta_{AC}} \left[1 + b (n_{BC} n_{AB})^{0,26\beta_{AC}} \right]$$

$$b = 1 / 2 \exp(-\beta_3 \Delta r_3)$$

Индекс 3 относится к состоянию триплетного отталкивания.

Положение АК можно определить дифференцированием U_{ABC} по n .

На следующем рисунке сопоставлены данные квантовохимического расчета (точки) и кривая, полученная методом ПС-ЭМ. ПСЭС дает плавную кривую, точки немного от нее отклоняются. Но совпадение очень хорошее.



ПС-ЭС был развит для обменных реакций H с разными молекулами, применяли для передачи O при соударениях с NO, O₂, взаимодействий OH с O, NO, H, CO.