

УДК 541.20; 541.63

**НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ГЕОМЕТРИИ
И КОНФОРМАЦИЙ
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ**

В. Г. Дащевский

Обсуждены неэмпирические методы расчета геометрии, барьеров внутреннего вращения и конформационных энергий многоатомных молекул. Показано, что геометрия может быть с достаточно хорошей точностью предсказана расчетами с «умеренными» базисами. Для надежных оценок барьеров внутреннего вращения и конформационных энергий требуются, вообще говоря, значительно большие базисы. Рассмотрено несколько способов объединения квантовомеханических интегралов, и с этой точки зрения проанализирована «природа» барьеров.

Библиография — 174 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Базисы, используемые в расчетах <i>ab initio</i>	491
II. Расчеты равновесной геометрии многоатомных молекул	496
III. Барьеры внутреннего вращения и конформационные энергии	502
IV. О природе барьеров внутреннего вращения	508
V. Расчеты с локализованными орбиталами	512
VI. Заключительные замечания	514

I. БАЗИСЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РАСЧЕТАХ

В предыдущем обзоре¹ было рассмотрено приближение самосогласованного поля и обсуждены уравнения Рутана метода МО ЛКАО, на которых основываются современные расчеты электронной структуры молекул. Эти уравнения и будут нашей отправной точкой. Однако, переходя к анализу неэмпирических (*ab initio*) расчетов, имеет смысл отметить некоторые обстоятельства, не столь существенные в полуэмпирических теориях.

В приближении Хартри—Фока для молекулы с замкнутой электронной оболочкой волновая функция Ψ представляется в виде антисимметризованного произведения спин-орбиталей СМО ψ_i или слетеровского детерминанта

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \dots \psi_{N/2} \bar{\psi}_{N/2}| \quad (1)$$

где N — число электронов.

Разумеется, (1) ни при каких условиях не может быть точной волновой функцией молекулы, как бы ни были точны индивидуальные СМО, а определяемая этой функцией энергия отличается от истинной полной энергии. Разность между хартри-фоковской энергией и энергией, соответствующей точной волновой функции, принято называть энергией корреляции. Как правило, энергия корреляции молекулы больше суммы энергий корреляции составляющих ее атомов^{2, 3}.

Приблизиться к точной волновой функции можно лишь в том случае, если выйти за рамки одноконфигурационного приближения (один слетеровский детерминант обычно называют конфигурацией). Так, в методе конфигурационного взаимодействия волновую функцию молекулы полагают равной

$$\Psi = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 + \dots, \quad (2)$$

где Ψ_i — одна из конфигураций, являющаяся антисимметризованным произведением спин-орбиталей. Коэффициенты C_i можно найти с помощью вариационного метода^{4, 5}, однако процедура эта очень утомительна, так как ряд (2) медленно сходится. По этой причине поиск точных волновых функций обычно проводится лишь для атомов и двухатомных молекул. Рассматривая же многоатомные молекулы, как правило, ограничиваются приближением Хартри — Фока.

Второе допущение, которое обычно делают в квантовомеханических расчетах молекул — это представление МО, т. е. пространственной части спин-орбиталей Ψ_i , в виде ЛКАО

$$\varphi_i = \sum_{v=1}^m c_{iv} \varphi_v \quad (3)$$

где φ_v — атомные орбитали (АО), совокупность которых называется базисом.

Приближение ЛКАО навязывает волновой функции молекулы определенный аналитический вид, между тем как задача Хартри — Фока предполагает нахождение лучших МО слетеровского детерминанта. Однако на ряде примеров было показано^{5—7}, что если базис достаточно велик (а также и гибок), то с помощью процедуры ЛКАО можно получить хартри-фоковскую энергию с точностью $\sim 0,5\%$. Минимальное значение энергии, которого еще удается достичь за счет увеличения базиса, принято называть хартри-фоковским пределом, хотя на самом деле это скорее предел приближения МО ЛКАО, а вовсе не хартри-фоковская энергия молекулы.

Все рассмотренные ниже расчеты основаны на указанных двух приближениях. Что касается таких свойств молекул как геометрия и конформационные энергии, то для них приближение МО ЛКАО, находящее свое выражение в уравнениях Рутана, является вполне приемлемым. Ниже будет показано, что при достаточно большом числе АО в (3) эти свойства могут быть вычислены с «химической» точностью, т. е. с точностью, характерной для эксперимента. Лишь в самом конце обзора будут коротко обсуждены пути выхода за рамки указанных приближений и указаны возможные пределы погрешностей.

Остановимся теперь на атомных орбиталях, входящих в выражение (3). На протяжении более двух десятилетий (с конца двадцатых годов) во всех квантовомеханических расчетах молекул использовались функции слетеровского типа (STO \equiv Slater Type Orbitals)

$$\varphi = A r^{n*-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (4)$$

где n^* — эффективное главное квантовое число, A — нормирующий множитель и $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ — сферические гармоники. В радиальной части STO r — расстояние от центра и ζ — орбитальная экспонента. Известно, что STO близки по форме к истинным хартри-фоковским орбиталям атомов, которые, в свою очередь, получаются в результате численных расчетов и давно уже были табулированы для многих атомов: во всяком случае на малых и больших расстояниях от ядер STO практически совпадают с табличными данными.

Поиски констант STO, наиболее эффективных в расчетах молекул, ведутся с тридцатых годов, с тех пор, как Слете́р⁷ предложил формулы для вычисления n^* и постоянных экранирования γ , входящих в орбитальные экспоненты ($\zeta = \frac{Z_e - \gamma}{n^*}$, где Z_e — заряд ядра). Клементи и Раймонди⁸ табулировали константы STO, найденные минимизацией энергии атомов, до криптона включительно. В более поздних работах^{9, 10} константы STO подбирались уже с учетом свойств атомов в молекулах.

Казалось бы, STO должны идеально подходить для расчетов многоатомных молекул, поскольку использование слегка расширенного базиса позволяет получить волновую функцию близкую к истинной хартри-фоковской функции, а энергию — лишь незначительно отличающуюся от хартри-фоковского предела. Однако применение STO связано с математическими трудностями вычисления многоцентровых интегралов. Действительно, как было показано в¹, матричные элементы оператора Хартри — Фока включают интегралы ($\mu\nu/\lambda\sigma$)

$$(\mu\nu/\lambda\sigma) = \int \int \int \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)(r_{12})^{-1}\phi_\lambda^*(2)\phi_\sigma(2)d\tau_1 \cdot d\tau_2 \quad (5)$$

в которые входят орбитали, центрированные на различных атомах. Вычисление одно- и двухцентровых интегралов не представляет особых трудностей: как правило, их можно оценить быстро и точно^{11—13}. Однако трех- и четырехцентровые интегралы вычислить сложно. И хотя уже было предложено несколько способов их оценки^{14, 15}, расчет каждого интеграла занимал до недавнего времени, в среднем, ~1 сек, даже на самых мощных современных ЭВМ. Между тем число двухэлектронных интегралов, возникающих при решении хартри-фоковской задачи МО ЛКАО, имеет порядок N^4 , где N — число орбиталей; например, для базиса из 20 орбиталей число интегралов равно 22 155, для базиса из 50 орбиталей — 814 725. Понятно, что общее время решения уравнений Рутана с использованием STO для многоатомных молекул становится очень большим. Поэтому в последнее десятилетие большое распространение получили гауссовые орбитали, в которых радиальная часть пропорциональна не $\exp(-\xi r)$, а $\exp(-ar^2)$.

Именно:

$$\varphi = A(a)r^{n-1}\exp(-ar^2)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (6)$$

где

$$A(a) = 2^{n+1}[(2n-1)!!]^{-1/2}(2\pi)^{-1/4}a^{(2n+1)/4}, \quad (7)$$

причем функции $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ здесь точно такие же, как и в (4).

Хотя гауссовые орбитали (GTO=Gauss Type Orbitals) неправильно описывают распределение электронной плотности вблизи ядер и на большом удалении от них, вычисление интегралов ($\mu\nu/\lambda\sigma$) уже не представляет особых трудностей. По-видимому, именно благодаря GTO, введенным в практику молекулярных расчетов Бойсом¹⁶ и Меклером¹⁷, квантовая химия смогла подойти к решению хартри-фоковских задач для многоатомных, в том числе и органических молекул¹⁸.

Неудивительно, что слете́ровский базис, вообще говоря, более адекватно описывает свойства молекул, чем гауссов, ибо STO близки по форме к хартри-фоковским орбитаям атомов. Применение минимального гауссового базиса (по одной функции на каждый электрон) приводит к тому, что для молекул сравнительно небольшого размера полная энергия отличается от хартри-фоковского предела на 10—20 эв, тогда как

для минимального базиса STO — только на 1—2 эв. Поэтому немало усилий было затрачено на то, чтобы аппроксимировать слетеровские орбитали гауссовыми и тем самым получить лучшее приближение к хартри-фоковскому пределу. Эта идея лежит в основе метода STO- N G^{19, 20}, в котором каждая STO заменяется N GTO.

Разложение слетеровских функций φ_s по гауссовым φ_g можно представить в виде

$$\varphi_s = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_{g,i}, \quad (8)$$

где c_i — коэффициенты разложения, N — параметр метода STO- N G. Хузинага²¹ показал, что для атома водорода 6—10 GTO 1s и 2p-типов дают практически такую же энергию, как одна STO, и нашел коэффициенты c_i . В дальнейшем Стюарт²² получил константы c_i и для других атомов.

Выбор значения N в неэмпирических расчетах по методу STO- N G представляет специальную проблему и зависит от того свойства, которое требуется оценить. Опыт показывает, что среднее время вычисления многоцентровых интегралов с GTO примерно в 1000 раз меньше, чем время счета с STO. Таким образом, если заменить каждую STO N гауссовыми, то выигрыши во времени составят примерно $1000/N^4$. Нетрудно подсчитать, что метод STO-2G приводит к сокращению времени счета в 60 раз, метод STO-3G — в 12 раз и STO-4G — в 4 раза. Методы STO- N G, где $N=5, 6, \dots$ уже неэффективны, и для достижения желаемой точности необходимо перейти к STO, а еще лучше — к расширенному базису, который может строиться как из STO, так и из GTO. В дальнейшем будет показано, что для достаточно корректных оценок ряда свойств многоатомных молекул, в том числе и геометрии, достаточно ввести по 3—4 GTO на каждую STO.

Но все неизбежно выбирать гауссовые базисы так, чтобы они были близкими к соответствующим слетеровским базисам. Можно исходить и из того, что гауссовые базисы, при условии, что они достаточно велики, дадут неплохое приближение к хартри-фоковскому пределу и позволяют с хорошей точностью предсказать свойства многоатомных молекул. Ниже будет рассмотрено несколько способов задания таких базисов.

Наконец, следует указать, что сравнительно недавно были достигнуты большие успехи в вычислении многоцентровых интегралов ($\mu\nu/\lambda\delta$), в которых $\varphi_\mu, \varphi_\nu, \dots$ являются STO^{23—25}. Поэтому в ближайшем будущем можно ожидать возрождения неэмпирических расчетов электронной структуры, геометрии, конформационных энергий и других свойств многоатомных молекул с использованием слетеровских базисов. Примеры таких расчетов уже имеются^{26, 27}.

Перечислим теперь несколько способов задания базиса, получивших наибольшее распространение в расчетах геометрии и энергий многоатомных молекул. Результаты их применения и сравнительные оценки их эффективности даны в следующих разделах.

1. *Слетеровский базис.* Орбитальные экспоненты ζ оптимизированы по энергиям атомов и предполагаются неизменными в молекулярных расчетах; при решении уравнений Рутана варьируются только коэффициенты c_i в (3). В расчетах конформаций используют как ограниченные (минимальные)^{28, 29}, так и расширенные²⁷ базисы.

2. *Базис «double-zeta».* Экспоненциальный множитель в STO, $\exp(-\zeta r)$, заменяется линейной комбинацией двух экспонент — $\exp(\zeta_1 r)$ и $\exp(\zeta_2 r)$. Оптимальные значения ζ_1 и ζ_2 найдены в^{30, 31} для

атомов с $Z \leq 36$, и их полагают фиксированными в молекулярных расчетах, варьируя лишь коэффициенты ЛКАО.

Рассмотренные ниже базисы построены из гауссовых функций.

3. *Базисы типа STO- N G*. Вопрос о том, на каких N следует остановиться, чтобы получить удовлетворительные оценки свойств молекул, был исследован Поплом и сотр.³²⁻³⁵ на таких свойствах, как геометрия, барьеры внутреннего вращения, дипольные моменты и заселенности по Малликену. Как выяснилось, метод STO-3G дает хорошее приближение к STO.

4. *Базис LEMAO- N G* (LEMAO ≡ Least Energy Minimal Atomic Orbitals)^{36, 37}. Для каждой атомной орбитали вводится по N GTO, параметры которых отвечают минимуму энергии атома. При $N \rightarrow \infty$ энергия молекулы, вычисленная с таким базисом, с необходимостью должна стремиться к хартри-фоковскому пределу, в то время как в методах STO- N G при $N \rightarrow \infty$ хартри-фоковский предел в принципе не может быть достигнут, если слетеровский базис ограничен. Но, как показывают конкретные расчеты³⁷, сходимость метода LEMAO- N G с ростом N весьма медленна: при малых N (3, 4, 5) метод STO- N G эффективнее; с другой стороны, дальнейшее увеличение N не имеет смысла, поскольку время вычисления полной энергии быстро растет, и тогда уже лучше перейти на расширенный слетеровский базис.

5. *Базис 4-31 G*^{38, 39}. Он строится следующим образом: каждая орбиталь внутренней оболочки представляется суммой четырех гауссовых функций, а орбитали валентной оболочки разбиваются на две группы. Орбитали первой группы описываются тремя GTO, а второй группы — одной GTO (в частности, для атома Н требуется 4 GTO, а для атома С — 20 GTO). Коэффициенты разложения по GTO находятся из условия минимума энергии атома в основном состоянии. Базис 4-31 G является более гибким, чем STO-3G, но в то же время он значительно «дороже». Этот базис дает более низкую энергию, а главное — удовлетворительные разности энергии различных ядерных конфигураций. Поэтому, как показано в разд. II и III, он вполне пригоден для весьма точных расчетов геометрии молекул и конформационных энергий, в частности, барьеров внутреннего вращения.

6. *Сжатый гауссов базис*. Разумеется, кроме, 4-31 G, можно использовать и другие расширенные гауссовые базисы, и чем больше функций введено на каждую орбиталь, тем точнее предсказываются различные свойства молекул. Однако увеличение базиса сопряжено с резким возрастанием машинного времени. Поэтому было предложено группировать гауссовые функции и варьировать не все коэффициенты c_{ν} , входящие в выражение (3), а только те из них, которые относятся к данной группе функций⁴⁰⁻⁴³. Тогда число уравнений Хартри — Фока существенно уменьшается.

Применение сжатых базисов позволяет рассчитывать структуру и свойства больших органических молекул. Например, в работе⁴⁴ были вычислены энергии различных конформаций циклооктатетраена — молекулы, содержащей 8 атомов углерода и 8 атомов водорода. При этом для каждого атома С было использовано по 5 s и 2 p гауссовых функций, а для каждого атома Н — по 2s-функций. Такой базис естественно обозначить (5·2/2). В результате процедуры «сжатия» этот базис был сведен к (2·1/1), и число уравнений Хартри — Фока понизилось от 72 до 32. Коэффициенты внутри каждой группы и орбитальные экспоненты обычно переносятся из расчетов более простых молекул и считаются фиксированными. Так, для циклооктатетраена были использованы те же групповые функции, что и для этилена.

7. Базис GTO-«долек». Уиттен⁴⁰ предложил гауссовые базисы, орбитали которых центрированы не на атомах, а в некоторых других точках пространства. Возможность использования таких базисов основана на том, что сферически асимметричные орбитали могут быть с некоторой точностью имитированы линейной комбинацией сферически симметричных гауссовых функций. При этом сферические гармоники $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ в квантовомеханических интегралах исчезают, и вычисление их существенно упрощается. Так, вместо p -орбиталей можно ввести две s -«дольки» (или два «лепестка»), центры которых лежат на прямой, проходящей через ядро, на одинаковом расстоянии от ядра; вместо d -орбиталей потребуется ввести уже как минимум четыре «дольки». Расчеты с подобными базисами могут давать довольно низкую полную энергию, при условии, что число «долек» достаточно велико. В работах^{45–50} приведены примеры расчета геометрии многоатомных молекул с использованием базиса GTO-«долек».

8. Базис «плавающих орбиталей». До сих пор мы рассматривали АО с фиксированными экспонентами и центрами, и оптимизация МО проводилась только по коэффициентам ЛКАО. Между тем ясно, что, если, кроме того, оптимизировать МО по орбитальным экспонентам и положениям центров АО, то тем самым можно получить лучшее приближение к хартри-фоковской волновой функции. Правда, при этом усложняется процедура самосогласования: необходимо либо каждый раз решать уравнение Рутана для различных экспонент, либо провести прямую минимизацию хартри-фоковского функционала численными методами.

Фрост^{51–53} предложил модель, построенную по принципу одна орбиталь — одна гауссова функция. Ограниченност базиса этой модели в какой-то степени компенсируется его гибкостью, поскольку наряду с коэффициентами ЛКАО, варьируются параметры α_i в (6) и положения центров АО. Геометрия молекулы определяется в результате прямой минимизации полной энергии по независимым геометрическим параметрам, описывающим положения ядер, и по орбитальным экспонентам α_i . Как показано в разд. II, модель «плавающих гауссовых орбиталей», благодаря «раскрепощению» параметров α_i , приводит к удивительно хорошим результатам, несмотря на то, что, вследствие сильной ограниченности базиса, до хартри-фоковского предела остается еще далеко.

9. Эллипсоидальные гауссовые базисы. Если вместо традиционных гауссовых функций (6) использовать эллипсоидальные гауссовые функции^{54, 55}, то можно ожидать, что учет сравнительно небольшого числа орбиталей даст еще более удовлетворительную геометрию и энергию, не столь сильно отличающуюся от хартри-фоковской. Такие функции имеют вид

$$\varphi_i = x_i^{\lambda_i} \exp [\alpha_i x_i^2 + \beta_i y_i^2 + \gamma_i z_i^2], \quad (9)$$

где x , y и z — локальные декартовы координаты i -ой функции, а α , β , γ и λ — варьируемые параметры. Эллипсоидальный базис является более гибким, чем базис плавающих орбиталей, и потому, вероятно, может найти применение в конформационных задачах.

II. РАСЧЕТЫ РАВНОВЕСНОЙ ГЕОМЕТРИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Из всех свойств молекул геометрия является наиболее «предсказуемым». «Предсказуемость» следует понимать в том смысле, что даже для очень бедного базиса и для весьма плохих орбиталей решение хартри-фоковской задачи дает разумное совпадение с опытом: отклонение в длинах связей редко превышает 0,1 Å, а в валентных углах — несколько

градусов. Единственная трудность заключается в том, что для расчета геометрии полная энергия должна быть вычислена не один раз. Если имеется несколько геометрических параметров, то требуется либо строить сетку значений очень сложного функционала (полной энергии), либо применять прямые методы минимизации. Последняя задача для сколько-нибудь сложных молекул пока еще нереалистична, и потому в неэмпирических расчетах приходится ограничиваться лишь самыми простыми системами. Кроме многомерности задач, приходится считаться и с тем, что время вычисления энергии очень быстро растет с увеличением размеров молекулы — много быстрее, чем в эмпирических и полуэмпирических методах.

И все же геометрию вычислить легче, чем какое-либо другое свойство молекул: к полной энергии можно приблизиться, лишь проведя очень трудоемкие расчеты методом взаимодействия конфигураций; даже для того, чтобы подойти к хартри-фоковскому пределу, приходится производить расчеты с очень большими и весьма тщательно подобранными базисами; нелегко также с хорошей точностью предсказать распределение электронной плотности и дипольные моменты; наконец, для получения удовлетворительных значений разностей энергий — энергий связей, барьеров внутреннего вращения и конформационных энергий — требуются большие и достаточно надежные базисы (а при оценках энергий связей приходится считаться и с корреляционными эффектами).

Точность предсказания геометрии молекул зависит от типа и размера базиса, используемого в уравнениях Рутана. Использование слетеровских орбиталей позволяет с большей точностью рассчитать длины связей и валентные углы, соответствующие минимуму полной энергии. Еще лучше, если используется расширенный слетеровский базис, учитывающий поляризацию электронов, т. е. в дополнение к s -функциям H включаются $2p$ -функции, а в дополнение к $2s$ $2p$ -функциям C — еще и d -функции. Но как учет поляризации, так и расчеты с STO слишком «дороги». Поэтому большинство квантовомеханических расчетов многоатомных молекул было проведено с гауссовыми базисами.

При поиске равновесной геометрии многоатомных молекул естественно стремление ограничиться сравнительно бедными базисами, поскольку полную энергию приходится вычислять много раз. Так, Попл и сотр.^{36, 56} строят сетку значений полной энергии с интервалами 0,05 Å для длин связей и 5° — для валентных углов; затем они дробят сетку до интервалов 0,01 Å и 0,1°, после чего проводят квадратичную интерполяцию, получая среднюю погрешность $\sim 0,001$ Å в длинах связей и $\sim 0,1^\circ$ в валентных углах. Фрост^{52, 53} ищет минимум хартри-фоковского функционала по естественным координатам молекулы (длинам связей, валентным углам и углам вращения) и орбитальным экспонентам, используя весьма эффективный метод Паузелла⁵⁷. В работах^{58, 59} были предложены методы минимизации, предназначенные специально для квантовомеханических расчетов молекул. Применение этих методов позволяет существенно уменьшить число обращений к процедуре-функции (полной энергии) и тем самым сократить машинное время по сравнению с построением сетки. Преимущество прямой минимизации заключается еще и в том, что производные хартри-фоковской функции, необходимые для выбора направления спуска, содержат те же интегралы, что и сама функция, и потому значительная часть дорогостоящего процесса минимизации выполняется «даром».

Остановимся на результатах расчета геометрии некоторых простых многоатомных молекул и попытаемся выяснить, какие базисы являются достаточными для удовлетворительных оценок длин связей и валентных

углов. В табл. 1, основанной на данных работ^{32, 36, 56, 60}, проведено сравнение геометрических параметров, полученных с различными гауссовыми базисами — LEMAO-3G, LEMAO-5G, STO-2G, STO-3G, STO-4G и 4-31G. Как видно из табл. 1, метод LEMAO-5G, не говоря уже о LEMAO-3G, несколько уступает методам STO-3G и 4-31G по степени соответствия с опытом: слишком велик валентный угол HNH в молекуле аммиака, велики длины связей C—C в молекуле этана и C=O — в молекуле формальдегида. Следовательно, независимым гауссовым орбиталям, даже оптимизированным по атомам, следует предпочесть разложение STO. Что же касается методов STO-NG, то сходимость их с ростом N очень быстрая: даже в рамках метода STO-2G, судя по немногочисленным данным, полученным Бэйрдом⁶⁰, удается достичь хорошего согласия с опытом и с дальнейшими приближениями метода STO-NG. Поэтому можно ставить задачу вычисления равновесной геометрии относительно грубым методом STO-2G с тем, чтобы для этой геометрии исследовать «менее предсказуемые» свойства — энергию, электронную плотность и т. д.— методами STO-NG с $N > 2$ и весьма «дорогим» методом 4-31 G.

ТАБЛИЦА 1.1

Сравнение длин связей и валентных углов, рассчитанных с разными гауссовыми базисами

Молекула	Связь или угол	Длина связей (Å) или валентный угол						
		LEMAO-3G ³⁶	LEMAO-5G ³⁶	STO-2G ⁶⁰	STO-3G ⁵⁶	STO-4G ³⁶	4-31G ³⁶	Эксперимент
H ₂	H—H	—	—	0,74	0,712	—	0,730	0,742
HF	H—F	0,952	0,966	0,93	0,956	0,955	—	0,917
N ₂	N—N	—	—	1,10	1,134	—	—	1,094
NH ₃	N—H HNH	1,009 112,8°	1,010 115,0°	—	1,033 104,2°	1,029 104,4°	0,991 115,9°	1,012 106,7°
H ₂ O	O—H HOH	0,980 107,3°	0,987 109,1°	—	0,990 100,0°	0,987 100,0°	0,951 111,2°	0,957 104,5°
HCCN	C≡C C—H	1,191 1,055	1,197 1,060	—	1,168 1,065	1,168 1,063	1,316 1,073	1,203 1,061
H ₂ CCH ₂	C=C C—H HCH	1,332 1,063 116,2°	1,339 1,066 116,3°	1,33 —	1,305 1,079 115,4°	1,307 1,079 115,7°	1,316 1,073 116,0°	1,330 1,076 116,6°
H ₃ C—CH ₃	C—C C—H HCH	1,566 1,065 108,6°	1,581 1,068 108,5°	—	1,538 1,085 108,2°	1,535 1,083 108,2°	1,529 1,083 107,7°	1,531 1,096 107,8°
H ₂ CO	C=O C—H HCH	1,281 1,086 118,7°	1,293 1,087 119,9°	1,21 —	1,217 1,104 114,5°	1,217 1,099 114,8°	1,206 1,084 116,4°	1,203 1,101 116,5°

Рассмотрим подробнее результаты, получаемые с помощью метода STO-3G. Они представлены в табл. 1 и 2, последняя из которых основана на данных работы⁵⁶. Прежде всего следует отметить хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных длин связей и валентных углов.

ТАБЛИЦА 2

Длины связей и валентные углы, рассчитанные методом STO-3G⁵⁶

Молекула	Связь или угол	Длина связи (\AA) или валентный угол		Молекула	Связь или угол	Длина связи \AA или валентный угол	
		расчет	опыт			расчет	опыт
CH_4	C—H	1,083	1,085				
CH_3F	C—H	1,097	1,105	F_2N_2	N—F N=N FNN φ	1,277 1,373 111,5° 0° (цик)	1,384 1,214 114,5° 0° (цик)
CH_2F_2	C—H C—F HCH FCF	1,109 1,378 108,8° 108,7°	1,091 1,358 112,1° 108,2°	H_2O_2	O—H O—O HOО φ	1,001 1,396 101,1° 125°	0,950 1,475 94,8° 111,5°
CHF_3	C—H C—F FCF	1,119 1,371 108,6°	1,098 1,332 108,8°	F_2O_2	O—F O—O FOO φ	1,358 1,392 109,5° 88,1°	1,575 1,217 109,5° 87,5°
NF_3	N—F FNF	1,386 102,1°	1,365 102,3°				

молекул углеводородов. Следовательно, для предсказания структуры этих молекул минимальный слетеровский базис (или слегка «подпорченный» базис STO-3G) оказывается вполне достаточным. Хуже обстоит дело с молекулами, в которых имеются электроотрицательные атомы или атомы с неподеленными электронными парами. Так, не вполне точно передаются изменения длин связей C—F во фторзамещенных этана; слишком велика длина связи и в молекуле HF. Расчет не предсказывает резкое укорочение связи O—O при переходе от молекулы H_2O_2 к O_2F_2 ; в молекуле O_2F_2 теоретическое значение длины связи O—F много меньше экспериментального. Рассчитанные валентные углы даже в самых неблагоприятных случаях все же не так далеки от опытных. Но наибольшие несоответствия по-прежнему характерны для фтор- и кислородсодержащих молекул; в частности, в молекуле перекиси водорода рассчитанный угол HOО на 6° больше экспериментального.

В чем причина не вполне удовлетворительного согласия с опытом для фтор- и кислородсодержащих молекул? Расчеты, проведенные группой Аллена для простых молекул^{45–50}, показывают, что основной причиной является ограниченность базисного ряда: если ввести орбитали для вакантных оболочек, то согласие с опытом может быть значительно улучшено. Другой причиной, конечно, могут являться корреляционные эффекты, но, по-видимому, они невелики. Можно ожидать, что при достижении хартри-фоковского предела рассчитанная геометрия молекул, в том числе фтор- и кислородсодержащих, должна практически совпасть с опытной.

Еще одним подтверждением высказанного предположения может служить работа⁶¹, в которой были проведены хартри-фоковские расчеты такой сложной молекулы, как формамид, HCONH_2 . Базисный ряд в этих расчетах включал 11 s и 7 p гауссовых функций атомов C, N, O (для трех ядерных конфигураций были учтены также по одной d-обитали): для атомов водорода рассматривалось 5 s-функций и 3 p-функции. Проведя расчеты для 44 конфигураций ядер, авторы показали, что минимум пол-

ной энергии действительно соответствует найденной экспериментально геометрии молекулы формамида.

Возвращаясь к оценке результатов, полученных методом STO-3G, заметим, что, несмотря на отмеченные отклонения для нескольких молекул, качество соответствия расчета и опыта очень высоко. Для 30 молекул, включающих 75 индивидуальных связей и углов, Попл и сотр.⁵⁶ получили средние отклонения в длинах связей 0,035 Å и в валентных углах — 1,7°. Это, конечно, значительно лучше, чем дают различные варианты метода ZDO¹, в частности, CNDO. Еще одним очевидным преимуществом метода STO-3G по сравнению с ZDO является отсутствие произвола в выборе параметров: расчеты *ab initio* используют лишь фундаментальные постоянные *e*, *m* и *h*.

Итак, метод STO-3G вполне удовлетворителен для предсказания геометрии молекул, по крайней мере, углеводородов. По-видимому, не столь плохо и метод STO-2G. Но нельзя ли обойтись всего лишь одной гауссовой функцией? Фрост^{51–53, 62, 63}, исследовавший эту интересную проблему, сумел показать, что базис, построенный из «плавающих орбиталей», приводит к вполне приемлемой точности расчета геометрии простых углеводородов, несмотря на то, что вычисленная в этом приближении полная энергия составляет лишь 85% хартри-фоковской энергии. В табл. 3 при-

ТАБЛИЦА 3

Геометрические параметры углеводородов, рассчитанные методом «плавающих гауссовых орбиталей»⁵³

Молекула	Связь или угол	Длина связи (Å) или величина угла	
		расчет	опыт
Метан	C—H	1,115	1,085
Этан	C—C	1,501	1,531
	C—H	1,120	1,096
	HCH	108,2°	107,8°
Этилен	C=C	1,351	1,330
	C—H	1,101	1,076
	HCH	118,7°	116,6°
Ацетилен	C≡C	1,214	1,203
	C—H	1,079	1,061
Циклопропан	C—C HCH	1,533 114,4°	1,51 114,4–115,1°

ведены геометрические параметры пяти молекул, найденные в работе⁵³ прямой минимизацией хартри-фоковского функционала. Нетрудно видеть, что расчеты с очень бедным, но зато гибким базисом, дают вполне разумное согласие с опытом — лишь немногим хуже, чем метод STO-3G. Таким образом, увеличение гибкости базиса, обусловленное варьированием экспоненты, может привести к не менее эффективному улучшению расчета, чем увеличение размера базиса. Для STO такая процедура, по-видимому, будет уже не столь эффективной, поскольку атомные экспоненты STO не очень далеки от оптимальных экспонент орбиталей атомов в молекулах.

Использование плавающих орбиталей особенно перспективно в исследованиях геометрии больших молекул углеводородов. Нельсон и

Фрост⁶⁴, найдя оптимальные параметры волновой функции пропана и перенеся их в *n*-бутан и изобутан, получили вполне удовлетворительную геометрию этих молекул: в *n*-бутане вычисленное значение угла ССС составило $112,5^\circ$ против экспериментального $112,2^\circ$ ⁶⁵, в изобутане — 111° против $111,5^\circ$ ⁶⁶. При этом полная энергия минимизировалась только по естественным координатам молекулы, а орбитальные экспоненты и даже коэффициенты разложения МО по АО предполагались фиксированными.

Очень интересен расчет циклобутана — молекулы, геометрия которой долгое время была предметом дискуссии, и лишь сравнительно недавние исследования^{67–69} дали ясное доказательство неплоского строения четы-

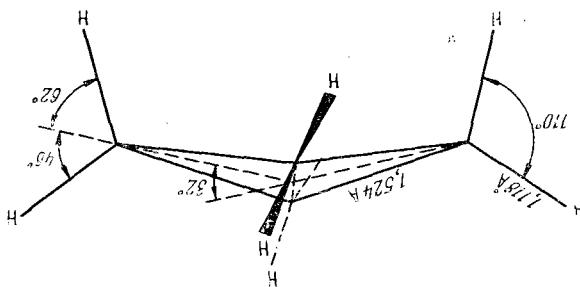


Рис. 1. Рассчитанная равновесная геометрия молекулы циклобутана

рехченного кольца (двуугранный угол, согласно экспериментальным данным, составляет 27 — 35°). Расчет⁶⁴ методом плавающих орбиталей показал, что при бессекториальном расположении валентного угла НСН (см. рис. 1) плоская форма оказывается выгоднее неплоской, и только если ввести в качестве независимого параметра «отгибание» этого угла, то минимуму полной энергии будет соответствовать неплоская форма с двуугранным углом 32° . Расчет предсказывает величину «отгибания» 7° (что легко найти из значений углов, указанных на рис. 1), тогда как экспериментальное значение⁷⁰ этого угла составляет 4° .

Итак, расчеты с очень бедными базисами в ряде случаев дают приблизительно правильную геометрию. Но нельзя, конечно, переоценивать возможности метода плавающих орбиталей. Этот метод практически не пригоден для расчетов молекул, содержащих неподеленные электронные пары, и молекул с сопряженными связями. Что же касается барьеров и конформационных энергий, то они, как правило, получаются вдвое завышенными. Так, плоская форма циклобутана менее стабильна, чем неплоская, на $3,5$ ккал/моль, тогда как экспериментальное значение барьера инверсии кольца составляет $1,48$ ккал/моль⁶⁸.

Следует сказать, что за последние 2—3 года было проведено немало неэмпирических расчетов геометрии молекул средних размеров. Укажем в качестве примеров 1,4-диоксан⁷¹, плоская структура которого была предсказана методом плавающих гауссовых орбиталей, а также упомянутый уже циклооктатетраен⁴⁴. Найденная теоретически равновесная геометрия циклооктатетраена в конформации ванна (D_{2h}): $r(\text{C}=\text{C}) = 1,340 \text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{C}) = 1,507 \text{ \AA}$ и $\angle \text{CCC} = 127,37^\circ$, превосходно согласуется с опытной⁷²: $1,340 \text{ \AA}$, $1,476 \text{ \AA}$ и $126,1^\circ$ соответственно. Плоская форма этой молекулы имеет энергию на $17,8$ ккал/моль большую, чем ванна, что неплохо согласуется с опытной энергией активации для интерконверсии кольца 12 — 15 ккал/моль^{73–76}. Наконец, следует отметить расчеты геометрии углеводородных би- и трициклических систем⁷⁷ — бициклобутана, трицикло [$1,1,1,0^{1,3}$] пентана и бицикло [$1,1,1$] пентана. Эти систем-

мы интересны тем, что в них велики деформации валентных углов и несвязанные атомы расположены на весьма близких расстояниях друг от друга. В рамках модели молекулярного силового поля для этих систем не удается добиться достаточно хорошего соответствия расчета и опыта⁷⁸. Между тем использование сжатого гауссова базиса позволяет оценить равновесную геометрию с довольно большой точностью.

III. БАРЬЕРЫ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЭНЕРГИИ

Энергия, связанная с геометрией молекулы, как показывает опыт квантовомеханических расчетов, является более чувствительным свойством по отношению к выбору базиса, чем сама равновесная геометрия. Поэтому, вообще говоря, для удовлетворительного предсказания конформационных энергий и, в частности, барьера внутреннего вращения, требуются довольно большие по размеру базисы. Во всяком случае метод плавающих орбиталей, построенный по принципу одна орбиталь — одна функция, здесь уже явно недостаточен. В этом разделе будет показано, что конформационные энергии любых молекул могут быть предсказаны в очень хорошем согласии с опытом при условии, что выбранный базис достаточно велик. То есть, если волновая функция такова, что полная энергия очень близка к хартри-фоковскому пределу, то разности полных энергий соответствуют экспериментальным конформационным энергиям и, следовательно, корреляционные эффекты не играют практически никакой роли.

Остановимся сначала на этапе — «классической» молекуле, для которой неэмпирические расчеты проводились чаще, чем для какой-либо другой. Впервые полный расчет хартри-фоковских энергий заслоненной и скрещенной форм этана провели Питцер и Липскомб²⁸, использовавшие 16 STO: 1s-функции Н, 1s, 2s и 2p-функции С. Для этого базиса, с учетом собственной симметрии молекулы, требовалось вычислить более 1200 интегралов в каждой из форм — задача, казавшаяся в то время исключительно сложной. Это был первый неэмпирический расчет барьера внутреннего вращения, и полученное в результате хорошее согласие с опытом (3,3 против 2,93 ккал/моль) выглядело обнадеживающим.

Клементи и Дэвис⁷⁹ первыми использовали гауссовые орбитали. Приведя расчеты с различными базисами, они пришли к заключению, что величина барьера почти нечувствительна к изменению базиса. После этого стало ясно, что совпадение с опытом, полученным Питцером и Липскомбом, далеко не случайно: базисы Клементи и Дэвиса приводили к более высокой полной энергии (чего естественно было ожидать от GTO), но величина барьера во всех случаях отличалась от опытной не более чем на 20%.

В табл. 4 суммированы результаты семи расчетов полных энергий скрещенной и заслоненной форм этана. Наименьшую энергию получил Вейард⁸⁴, использовавший очень большой гауссов базис: 11 s- и 7 p-орбиталей на атомах углерода и 6 s-функций на атомах Н; кроме того, введены были поляризационные функции: 3d_{xx} и 3d_{yy} С с экспонентой 1,5 и 2p_x, 2p_y, 2p_z Н с экспонентой 1,0. Полученный таким путем базис, состоящий из 122 функций, был сжат до 68 независимых функций.

Заметим, что во всех расчетах, кроме^{83, 84}, длины связей и валентные углы заимствовались из эксперимента и предполагались неизменными при вращении. Между тем эмпирические теории предсказывают небольшое растяжение связи С—С и уменьшение угла НСН в заслоненной конформации. Так, Соверс и Карплюс⁸⁶ вычислили с атом-атом потенциалами и спектроскопическими деформационными постоянными равновесную геометрию каждой из форм, минимизируя энергию напряжения.

ТАБЛИЦА 4

Полные энергии заслоненной и скрещенной форм молекулы этана

Базис	Полная энергия, а. е.		Барьер, ккал/моль	Ссылки на литературу
	скрещенная форма	заслоненная форма		
16 STO; слетеровские экспоненты	-78,9912	-79,9859	3,3	28
16 STO; экспоненты, оптимизированные для CH ₄	-79,0980	-79,0923	3,5	80
34 GTO	-78,5090	-78,5044	2,9	81
32 GTO на основе 86 GTO	-79,1082	-79,1025	3,6	79
18 GTO на основе 110 GTO	-79,1478	-79,1438	2,5	82
16 GTO с оптимизацией экспонент и геометрии	-79,0999	-79,0946	3,3	83
68 GTO на основе 122 GTO с оптимизацией геометрии	-79,2377	-79,2327	3,4	84
Эксперимент			2,93	85

При этом использовались два типа потенциалов: 1) обычные потенциалы H...H и C...H, получаемые из данных по рассеянию молекулярных пучков или каких-либо других физико-химических свойств и 2) «эффективные» потенциалы, дающие барьер в этане без учета торсионного члена. Расчеты показали, что длина связи C—C увеличивается в заслоненной конформации на 0,01 Å при использовании потенциалов первого типа и до 0,1 Å — для потенциалов второго типа; валентный угол HCH в заслоненной конформации должен быть примерно на 0,5° меньше, чем в скрещенной.

В расчетах Вейарда⁸⁴ и Стивенса⁸³ изменение геометрии было учтено, т. е. для каждой конформации был найден минимум полной энергии. Оценки Соверса и Карплюса получили подтверждение в неэмпирических расчетах: по Вейарду, связь C—C в заслоненной конформации удлиняется на 0,019 Å (от 1,551 Å в скрещенной форме до 1,570 Å — в заслоненной), по Стивенсу — на 0,011 Å (от 1,518 Å до 1,529 Å); угол HCH в обоих расчетах близок к экспериментальному (107,8°) и в заслоненной конформации уменьшается на 0,3—0,4°.

Вейард ближе всех подошел к хартри-фоковскому пределу — по его оценке до «предела» остается всего лишь 0,09 а. е. Правда, Леви и Муаро⁸⁷ считают, что бесконечный базис мог бы дать еще 0,3—0,4 а. е. Несмотря на то, что хартри-фоковский предел практически достигнут, пока еще не видно, какова же должна быть «пределная» длина связи C—C. Действительно, метод Фроста дает для связи C—C 1,501 Å, LEMAO-5G — 1,581 Å, STO-3G — 1,538 Å, 4-31G — 1,529 Å, 16 оптимизированных STO (Стивенс) — 1,518 Å и, наконец, 68 GTO на основе 122 GTO (Вейард) — 1,551 Å. Если требовать точности в длинах связей порядка 0,02—0,03 Å, то метод Хартри—Фока с достаточно большими базисами такую точность дает. Но не могут ли корреляционные эффекты изменить «пределные» хартри-фоковские связи на сотые или тысячные доли ангстрема? Пока еще ответ на этот вопрос не получен.

Для других молекул углеводородов «умеренные» базисы приводят к вполне удовлетворительному согласию с опытом. Хойланд⁸⁸⁻⁹⁰, используя базисы гауссовых функций, детально исследовал внутреннее вращение в алканах. Для пропана и *n*-бутана расчеты были проведены с двумя базисами: (5, 2, 2) и (7, 3, 3). В базисе (5, 2, 2) используются 5 *s*- и 6 *p*-орбиталей ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) С и 2 *s*-орбитали Н. [Базис (7, 3, 3) дает такую же полную энергию, как и базисы, построенные на основе STO с оптимизированными экспонентами.] Как показывают хартри-фоковские расчеты алканов, оба базиса — (5, 2, 2) и (7, 3, 3) — приводят к практически не отличающимся результатам. Следовательно, для оценок конформационных энергий и барьеров внутреннего вращения углеводородов имеет смысл ограничиваться сравнительно «бедными» базисами.

ТАБЛИЦА 5

Результаты неэмпирических расчетов конформационных энергий молекулы *n*-бутана

Свойство	Расчет		Опыт	Ссылки на экспериментальные работы
	базис (5,2,2)	базис (7,3,3)		
Барьер вращения метильной группы, ккал/моль	2,92	2,94	3,2—3,4	91
Барьер <i>транс</i> -гоша, ккал/моль	3,536	3,619	3,6	91
Барьер интерконверсии для двух гоша-форм, ккал/моль	6,824	6,834	5,3	92
ΔE гоша-транс, ккал/моль	0,822	0,761	$0,770 \pm 0,09$	93
Равновесный угол гоша-формы	70,9°	71,3°	72,5±1,1°	94
				95

В табл. 5, основанной на данных работы Хойланда⁸⁹, приведены результаты расчета конформационных энергий молекулы *n*-бутана с двумя гауссовыми базисами — (5, 2, 2) и (7, 3, 3). Прежде всего обращает на себя внимание идентичность результатов, полученных с разными базисами. Что же касается согласия с опытом, то оно настолько хорошо, что невозможно сказать, который же из двух базисов в этом смысле лучше. По-видимому, для некоторых свойств расчетные данные можно считать даже более точными, чем экспериментальные. Полученные Хойландром результаты являются несомненным успехом фундаментальных методов, особенно, если учесть, что молекула *n*-бутана — далеко не тривиальный объект для эмпирических схем (расчетами конформаций *n*-бутана занимались, в частности, Борисова и Волькенштейн⁹⁶ и Скотт и Шерага⁹⁷).

Большой интерес представляют и расчеты конформационных энергий циклоалканов, проведенные Хойландром в другой работе⁹⁰. Использовав экспериментальные длины связей и валентные углы и проводя вычисления полной энергии с базисом (5, 2, 2), Хойланд получил для конформаций конверта и полукресла циклопентана примерно одинаковые энергии, что согласуется как с экспериментальными данными⁹⁸, так и с результатами эмпирических расчетов⁹⁹. В циклогексане конформация твист, согласно расчету, менее стабильна, чем кресло, на 6,05 ккал/моль, а ванна — на 7,19 ккал/моль; переходное состояние проигрывает креслу 11,22 ккал/моль. Эти цифры также близки к различным экспериментальным оценкам ($\sim 5,6$, $\sim 6,6$ и ~ 11 ккал/моль соответственно¹⁰⁰).

Перейдем теперь к молекулам, содержащим гетероатомы или неподеленные электронные пары. Расчеты конформационных энергий и барьеров внутреннего вращения таких молекул, вообще говоря, требуют базисов большего размера, чем углеводороды¹⁰¹. В табл. 6 приведены результаты расчетов барьеров внутреннего вращения для нескольких молекул такого типа. Полные энергии пропилена и его фторзамещен-

ТАБЛИЦА 6

Барьеры внутреннего вращения в молекулах с выгодной заслоненной конформацией

Молекула	Величина барьера, ккал/моль		Опыт
	базис A	базис B	
Пропилен	1,48	1,25	1,98
Цис-фторпропилен	1,58	1,07	1,06
Транс-фторпропилен	1,53	1,34	2,20
2-Фторпропилен	1,20	—	2,45
Ацетальдегид		1,09 ^{82,103}	1,16

ных¹⁰² рассчитаны с двумя базисами — A и B, — причем базис B был построен на основе линейной комбинации орбиталей базиса A, т. е., он является менее гибким. Согласие с опытом, как видно из табл. 6, оставляет желать лучшего. Даже тенденция изменения барьеров во фторзамещенных не передается расчетом: вычисление значение барьера в 2-фторпропилене слишком мало, а в цис-фторпропилене (с базисом A) — слишком велико.

Причиной не вполне удовлетворительного согласия с опытом, по-видимому, является неадекватность базиса. Как мы уже видели на примере фтор- и кислородсодержащих молекул, ограниченность базиса приводит и к неточным оценкам геометрии молекул. Но на барьерах она оказывается еще сильнее. Поэтому для надежных расчетов барьеров внутреннего вращения (с точностью ~ 20 %, ибо за остальное могут быть ответственны корреляционные эффекты) необходимы более широкие базисы, чем для расчетов геометрии.

ТАБЛИЦА 7

Неэмпирические расчеты барьеров внутреннего вращения в молекуле перекиси водорода

Базис	Полная энергия в транс-форме, а. е.	Барьер, ккал/моль		Ссылки на литературу
		цис	транс	
12 STO со слетеровскими экспонентами	-150,1457	9,4	0	104
12 STO с экспонентами, оптимизированными по H ₂ O	-150,2232	13,1	0	104
12 STO с полной оптимизацией	-150,2353	9,4	0	83
26 GTO	-149,2641	15,9	0	81
14 GTO-«долек»	-150,7078	13,7	0	82
Расширенный базис GTO	-150,7224	13,2	0,3	82
Расширенный базис GTO с оптимизацией геометрии	-150,7992	10,9	0,6	105
22 GTO на основе 40 GTO с оптимизацией геометрии	-150,8202	8,34	1,09	106
32 STO	-150,8319	10,9	0,72	27
Эксперимент		7,0	1,1	108

В связи с вопросом о роли базиса и необходимости повышения точности интересно рассмотреть неэмпирические расчеты энергии внутреннего вращения для молекулы перекиси водорода. Из табл. 7, в которой приведены результаты расчетов разных авторов, видно, что согласие с опытом весьма своеобразно зависит от степени полноты базиса: малые базисы предсказывают разумное значение цис-барьера; затем, по мере улучшения базиса, вычисленный барьер становится слишком большим, и только в очень точном расчете Вейарда¹⁰⁵ он снижается до приемлемой величины. Что же касается транс-барьера, то его предсказывают лишь самые точные расчеты; в других случаях минимум энергии соответствует

ет *транс*-форме [правда, кривая E (φ), где φ — угол поворота, отсчитываемый, от *цис*-формы, при $\varphi > 100^\circ$ становится очень пологой].

Оптимизация геометрии для перекиси водорода важнее, чем для этана. Расчет Вейарда показал, что при переходе от *транс*-формы H_2O_2 к *цис*-форме длина связи $O—O$ увеличивается на $0,025 \text{ \AA}$, а валентный угол HOO — на $5,35^\circ$. Равновесной конформации соответствует угол $\varphi = -123^\circ$, что совсем уже недалеко от опытного значения этого угла $^{107} (111,5^\circ)$. Подобные результаты получили Даннинг и Уинтер, ¹⁰⁶ использовавшие еще больший гауссов базис и получившие равновесное значение $\varphi = 113,7^\circ$. Любопытно, что расчет, выполненный с 52 STO ²⁷ и приведший к самой низкой полной энергии, дал не вполне удовлетворительные величины барьера. Причина этого — отказ от оптимизации геометрии.

Интересна и проблема внутреннего вращения в еще одной простой молекуле — дисульфане, H_2S_2 . Как показало исследование микроволновых спектров ¹⁰⁸, в этой молекуле должны быть два барьера примерно одинаковой высоты — *цис*- и *транс*-, причем равновесное значение угла вращения φ составляет $90^\circ 36'$. Расчет ¹⁰⁹, проведенный с расширенным, но сжатым гауссовым базисом (58 GTO на основе 106 GTO), дал для *цис*-барьера значение $9,33 \text{ ккал/моль}$, для *транс*-барьера — $5,99 \text{ ккал/моль}$ и равновесный угол $91^\circ 16'$.

Несэмпирические расчеты проводились не только для молекул с «малыми» барьерами. Для формамида ⁶¹ различные гауссовые базисы (включающие и не включающие d -функции) приводят к величине барьера от 19,4 до $21,7 \text{ ккал/моль}$, тогда как опытные значения, полученные из ЯМР-спектров находятся в пределах от 16,8 до $21,3 \text{ ккал/моль}$ (см. обзор ¹).

Лен и сотр. исследовали механизм инверсии в азиридине и оксазиридине ¹¹⁰, а также в метиленимине и виниловом анионе ¹¹¹. Используя довольно большие гауссовые базисы, они оценили высоту барьера инверсии азота в азиридине, $\text{CH}_2-\overset{|}{\text{CH}}-\text{NH}$, в $18,3 \text{ ккал/моль}$, а в оксазиридине, $\text{CH}_2-\overset{|}{\text{O}}-\text{NH}$, — в $32,4 \text{ ккал/моль}$. Эти цифры превосходно согласуются с энталпиями активации, полученными из анализа ЯМР-спектров замещенных азиридина и оксазиридина: $16-19 \text{ ккал/моль}$ ¹¹²⁻¹¹⁴ и 32 ккал/моль ¹¹⁵ соответственно.

Метиленимин, $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$, рассмотренный в другой работе Лена ¹¹¹, имеет возможность инвертировать двумя способами — путем вращения вокруг связи $\text{C}=\text{N}$ и путем «отгибания» связи $\text{N}-\text{H}$. Расчет ¹¹¹, проведенный с большим гауссовым базисом, показал, что седловая точка для механизма «отгибания» соответствует энергии $26-28 \text{ ккал/моль}$, а седловая точка для механизма вращения — 57 ккал/моль . Первые из этих цифр практически совпадают с барьерами, найденными экспериментально для подобных соединений ($25-27 \text{ ккал/моль}$ ¹¹⁶⁻¹¹⁹).

Наконец, несколько слов стоит сказать о простейшей молекуле, в которой возникает явление инверсии, — молекуле аммиака. Поскольку не-эмпирические расчеты с ограниченными базисами давали заниженное или слишком неправдоподобное значение барьера ¹²⁰⁻¹²⁸, долгое время господствовало мнение, что по крайней мере половина величины барьера обязана корреляционным эффектам. Однако расчет, выполненный недавно Рауком, Алленом и Клементи ¹²⁹ с учетом d -орбиталей атома азота, дал весьма близкую к опыту величину $-5,08 \text{ ккал/моль}$ (против экспериментального значения $5,8 \text{ ккал/моль}$ ¹³⁰). Это лишний раз показывает, что не только барьеры вращения, но и барьеры инверсии достаточно хорошо предсказываются в рамках хартри-фоковского приближения, если выбранный базис достаточно велик.

Можно ли на основании анализа результатов квантовомеханических расчетов дать какие-либо рекомендации относительно целесообразности использования тех или иных базисов? Разумеется, чем больше базис, тем лучше, и в этом смысле лучшими являются базисы типа (11.7/6), включающие по 11 s - и 7 p -гауссовых функций для каждого атома С или О и использовавшиеся в расчетах^{84, 124}. Еще лучше базис (13.8.2/8.1), включающий 3d поляризационные функции атома N и 2p-функции атомов H. Именно с этим базисом и был проведен упомянутый выше расчет барьера инверсии амиака¹²⁹. Однако машинное время, которое имеется в распоряжении исследователя, ограничено, и потому приходится прибегать к компромиссным мерам — использовать «умеренные» базисы, смиряясь с уменьшением точности расчета.

К таким «умеренным» базисам можно отнести 4-31G. Попл и сотр.¹³¹, используя этот базис, провели недавно расчеты конформационных энергий 20 органических молекул, содержащих метильные, карбонильные и карбоксильные группы, и показали, что в подавляющем большинстве случаев этот базис дает близкие к опыту результаты. Вот несколько примеров сопоставления рассчитанных и опытных барьеров внутреннего вращения (в скобках приведены экспериментальные данные в ккал/моль): этап 3,26 (2,93); метанол 1,12 (1,07); ацетальдегид 0,74 (1,16); формамид 24,7 (19); диметилэфир 3,0 (2,7); ацетон 0,75 (0,78—0,83). Как видим, согласие расчета и опыта умеренно хорошее, и потому базисы этого типа могут быть рекомендованы для массовых оценок конформационных энергий малых молекул и для органического конформационного анализа. Правда, как мы это видели на примере молекулы амиака, не всегда есть уверенность в том, что погрешность расчета достаточно мала. Что же касается молекул углеводородов, то «умеренные» базисы, по всей видимости, для них вполне достаточны.

Разности энергий поворотных изомеров, вероятно, в такой же степени чувствительны к базису, как и барьеры внутреннего вращения; правда, расчетов в этом направлении выполнено немногого. Укажем, в частности, работу Попла и сотр.¹³², в которой энергии двух или нескольких конформеров были вычислены с двумя базисами — STO-3G и 4-31G. Так, в замещенных метиламина XCH_2-NH_2 *гош*-форма была найдена выгоднее, чем *транс*- (в *транс*-форме связь C—X расположена в одной плоскости с биссектрисой угла HNH) для $\text{X}=\text{CH}_3$, а *транс*-форма выгоднее для $\text{X}=\text{OH}$ и F. Спектроскопические данные, имеющиеся лишь для этиламина¹³³, показывают равновесие этих двух форм. В замещенных гидразина NH_2-NHX «внешняя» форма (связь N—X повернута по отношению к биссектрисе угла HNH на 180°) выгоднее, чем «внутренняя», для $\text{X}=\text{CH}_3$ и менее выгодна для $\text{X}=\text{OH}$ и F. Действительно, ИК-спектры¹³⁴ показывают преимущество «внешней» формы для метилгидразина — ее в смеси более 90%. Расчет предсказывает, что в соединениях типа $\text{Y}=\text{N}-\text{O}-\text{H}$ *транс*-форма стабильнее для всех Y ($\text{Y}=\text{CH}_2$, NH или O). Имеющиеся для азотной кислоты ($\text{Y}=O$) экспериментальные данные^{135, 136} указывают на выгодность *транс*-формы. Наконец, отметим замещенные дииимида $\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$, для которых *транс*-форма выгоднее, чем *цик*- при всех X, кроме OH. Экспериментальные данные, свидетельствующие о выгодности *транс*-формы, имеются лишь для самого дииимида¹³⁷.

Термохимические свойства веществ, как известно, определенным образом связаны со строением молекул и с пространственными затруднениями. Но абсолютные значения не могут быть получены с удовлетворительной точностью в рамках модели Хартри — Фока: корреляционные поправки к полным энергиям слишком велики. Однако, если нас интересуют сравнительные термохимические свойства ряда сходных по строению

нию молекул, то такие свойства можно оценить, надеясь на взаимное уничтожение корреляционных поправок.

Попл и сотр.¹³⁸ ввели понятие энергии «разделения связей»: это тепловые эффекты реакций, проходящих с сохранением общего числа формальных связей. Энергии «разделения связей» являются мерой внутримолекулярных взаимодействий, в том числе и пространственных напряжений (в предположении о точной аддитивности энергий связей энергии «разделения связей» должны быть равны нулю).

ТАБЛИЦА 8

Энергии разделения связей

Молекула	Реакция	Энергия разделения связей, ккал/моль	
		расчет	опыт
Пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6$	1,0	1,5
Пропилен	$\text{CH}_3\text{CHCH}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	4,4	5,0
Пропил	$\text{CH}_3\text{CH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2$	8,0	7,2
Аллен	$\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4$	-4,6	-4,0
Циклопропан	$\text{C}_3\text{H}_6 + 3\text{CH}_4 \rightarrow 3\text{C}_2\text{H}_6$	-30,4	-23,5
Циклопропен	$\text{C}_3\text{H}_4 + 3\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	-58,0	-45,2

В табл. 8 приведено несколько примеров реакций и результаты, полученные методами STO-3G и 4-31G, сопоставлены с экспериментальными данными, приведенными к 0° К и исправленными на нулевые колебания. Учитывая, что хартри-фоковский предел далеко еще не достигается с гауссовыми базисами, согласие расчета и опыта следует признать удовлетворительным (корреляционные поправки действительно могут взаимно уничтожаться в системах с идентичными формальными связями). Особенно велики по абсолютной величине энергии «разделения связей» в циклопропане и циклопропене, что является следствием больших угловых деформаций.

IV. О ПРИРОДЕ БАРЬЕРОВ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

«Природа» барьеров внутреннего вращения долгое время была предметом обсуждения на уровне эмпирических и полуэмпирических теорий. Поскольку атом-атом потенциалы «не объясняют» барьер в такой простой молекуле, как этан, давая слишком низкое значение, было предложено немало теорий, выдвигающих на первый план тот или иной фактор. Так, в работах^{139, 140} в качестве причины тормозящего потенциала рассматривалось нарушение цилиндрической симметрии электронной плотности при вращении вокруг связи С—С. Полинг^{141, 142} приписал возникновение барьера наличию *d*- и *f*-характера гибридных орбиталей, предположив, что чистая *sp*³-гибридизация не дает барьера; но 4% *d*- и 2% *f*-составляющей дают барьер около 3 ккал/моль. Не привели к однозначным результатам и вычисления барьеров на базе классической электростатической модели^{143–145} с учетом взаимодействий между дипольными и более высокими моментами связей С—Н.

С точки зрения современных расчетных методов эти теории кажутся наивными и легко могут быть подвергнуты критике. В самом деле, уже тот факт, что правильное значение барьера внутреннего вращения в этане получается с минимальными базисами STO или расширенными, но не захватывающими вакантных оболочек базисами GTO, доказывает несостоятельность теории Полинга.

Однако, несмотря на большие успехи неэмпирических методов, вопрос о природе торможения внутреннего вращения в молекулах до сих пор нельзя считать окончательно выясненным. Неоднозначность интерпретации природы взаимодействий связана прежде всего с тем, что имеется немало способов разумного объединения интегралов, возникающих в уравнениях Рутана, в некоторые группы. И все же, если говорить о принципиально разных подходах, то их существует лишь два:

1. Рассматривают отдельно энергию отталкивания ядер V_{nn} , энергию отталкивания электронов V_{ee} , кинетическую энергию электронов T и энергию притяжения электронов к ядрам V_{ne} . Полную энергию отталкивания записывают в виде

$$V_{\text{отт.}} = V_{nn} + V_{ee} + T \quad (10)$$

а энергию притяжения

$$V_{\text{прит.}} = V_{ne} \quad (11)$$

Подсчитывая таким способом энергии притяжения и отталкивания, можно говорить об изменении $V_{\text{отт.}}$ и $V_{\text{прит.}}$ при переходе от одной конформации к другой, в частности, при переходе от скрещенной к заслоненной форме: если $\Delta V_{\text{отт.}}$ велико, а $\Delta V_{\text{прит.}}$ мало, то преобладает отталкивание; напротив, если $\Delta V_{\text{прит.}}$ велико, а $\Delta V_{\text{отт.}}$ мало, то преобладает притяжение. Не исключено, что оба члена будут играть и одинаково важную роль.

Помимо указанного разделения полной энергии, представляет интерес и разделение на одно- и двухэлектронную компоненты. В качестве одноэлектронной компоненты можно рассматривать $V_{nn} + T + V_{ne}$, в качестве двухэлектронной — V_{ee} . Такое представление помогает понять, во-первых, роль отталкивания электронов и, во-вторых, возможности и недостатки полуэмпирических одноэлектронных приближений, в частности, расширенного метода Хюккеля.

2. Вместо исследования межэлектронного и электронно-ядерного взаимодействия проводят анализ отдельных вкладов, вносимых в полную энергию орбитальными локализованными связями. Так, обсуждая природу барьера в этане, говорят об отталкивании локализованных орбиталей связей С—Н (при условии, что расчеты проводятся именно с такими орбитальными) или об отталкивании p -орбиталей атомов углерода в заслоненной конформации¹⁴⁶. Такой подход естественно называть «орбитальным». Он, конечно, менее объективен, чем «электронно-ядерный» подход, поскольку доля участия тех или иных взаимодействий в значительной степени определяется выбором базиса, но зато такой подход зачастую дает оправдание различным полуэмпирическим и эмпирическим теориям.

Последовательным приверженцем первого подхода является Аллен, который изучал как конкуренцию притяжения и отталкивания^{102, 103, 147}, так и относительное влияние одно- и двухэлектронных компонент⁸². В табл. 9 приведены отдельные компоненты полной энергии этана — V_{nn} , V_{ee} , T и V_{ne} , откуда видно и их относительное изменение при переходе от

ТАБЛИЦА 9

Вклады отдельных компонент в полную хартри-фоковскую энергию этана (в а. е.)

Конформация	V_{nn}	V_{ee}	T	V_{ne}
Заслоненная	41,93845	67,22699	79,00441	-267,3136
Промежуточная ($\phi = 90^\circ$)	41,93469	67,21900	78,99798	-267,2972
Скрещенная	41,93098	67,21208	78,99142	-267,2823
Δ заслон. — промежу.	0,00376	0,00799	0,00643	-0,0164
Δ заслон. — скрещ.	0,00747	0,01491	0,01299	-0,0313

заслоненной конформации к скрещенной (указана также значения составляющих полной энергии при $\varphi=90^\circ$, т. е. в промежуточной конформации). На рис. 2, основанном на данных Финка и Аллена⁸², показаны кривые $\Delta V_{\text{отт}}$ и $\Delta V_{\text{прит}}$, причем за начало отсчета принята скрещенная конформация, $\varphi=0$ (*a*), а также кривые, характеризующие изменения одно- и двухэлектронных компонент (*b*). Интересно, что в обоих представлениях отдельные компоненты меняются в разных фазах, а истинный барьер, показанный на рис. 2 пунктиром, является малой разностью довольно больших величин. Такая ситуация характерна не только для эта-

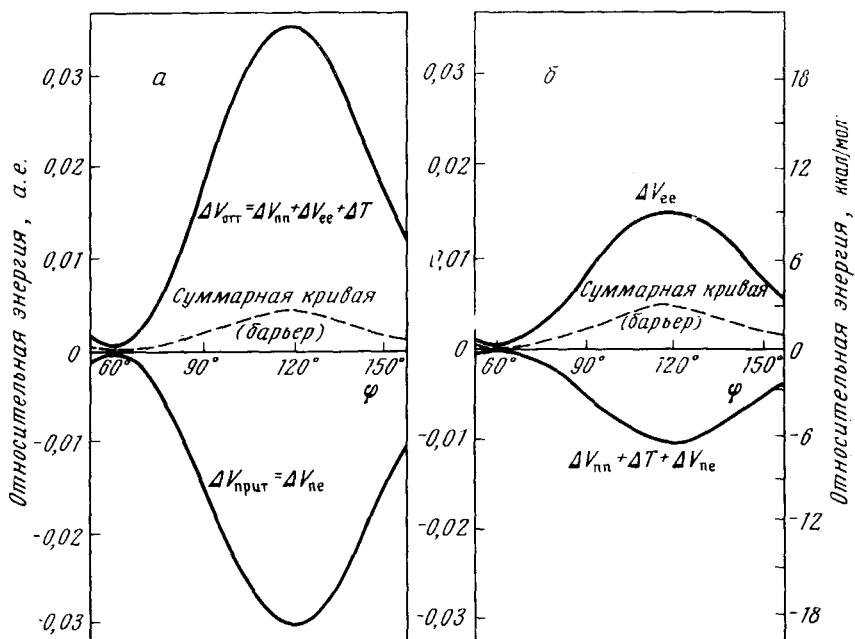


Рис. 2. Изменение различных компонент полной энергии этана в зависимости от угла внутреннего вращения φ

на, но и для подавляющего большинства молекул. Вот почему значения барьеров вращения, измеряемые на опыте, часто оказываются неожиданными, и далеко не всегда их удается подчинить каким-либо эмпирическим правилам.

Природу возникновения торможения в этане легче всего понять на основе рассмотрения отталкивания и притяжения (рис. 2, *a*). Оба слагаемых сильно возрастают по абсолютной величине в заслоненной конформации, но отталкивание все же несколько сильнее. Детальное исследование¹⁴⁷ показывает, что в пространстве между атомами водорода электронная плотность существенно уменьшена. Это приводит, с одной стороны, к увеличению отталкивания ядер, что является результатом их дезэкранирования, а с другой стороны,— к усилинию притяжения электронов к ядрам. Чистым же эффектом является отталкивание атомов. Таким образом, природа барьера в этане в конечном счете такова же, как и природа отталкивания атомов гелия на малых расстояниях¹⁴⁸.

Очевидно, такова же природа торможения в пропане, *n*-бутане и циклоалканах (действительно, в эмпирических конформационных расчетах для описания этих систем используют «этаноподобные» торсионные по-

тенциалы). Однако в молекулах с выгодной заслоненной конформацией за возникновение торможения ответственно скорее притяжение, чем отталкивание. В самом деле, как показало исследование¹⁴⁷, в заслоненной конформации молекулы ацетальдегида, CH_3COOH , распределение электронной плотности между метильной группой и атомом кислорода напоминает распределение для слабой химической связи; при переходе же к сращенной форме эта связь ослабляется.

Покомпонентный анализ позволяет отнести барьеры внутреннего вращения и инверсии молекул к одной из двух групп — R (Repulsive dominant) или A (Attractive dominant): если при переходе от состояния, отвечающего минимуму энергии, к состоянию, соответствующему седловидной точке энергетической поверхности $|\Delta V_{\text{отт.}}| > |\Delta V_{\text{прит.}}|$, то барьер относится к группе R; противоположный знак неравенства означает, что барьер относится к группе A. По этому признаку барьеры вращения в метаноле, метиламине, этилфториде, гидразине, аммиаке и т. д. принадлежат к группе R, а барьеры в гидроксиламине, азиридине, перекиси водорода, димиде и т. д.— к группе A¹⁰¹.

К сожалению, нельзя сказать, что покомпонентный анализ действительно раскрывает «природу» барьеров, по крайней мере в том ее понимании, которое могло бы удовлетворить химика, не имеющего возможности проводить расчеты *ab initio*. В самом деле, взглянув на структурную формулу соединения и даже зная ряд его свойств, химик вряд ли сможет догадаться, относится ли барьер в данном соединении к группе R или к группе A, не говоря уже о том, что он не предскажет величину барьера. Покомпонентный анализ имеет смысл *aposteriori*, т. е. когда квантовомеханический расчет уже сделан. Да и в этом случае он не всегда однозначен, поскольку знак указанного выше неравенства, как это было показано на примерах H_2O_2 , H_2S_2 и PH_3 , зависит от базиса и от того, проводилась оптимизация геометрии или нет¹⁰¹.

Второй подход, «орбитальный», также вряд ли может быть рекомендован, по крайней мере в настоящее время, поскольку интерпретация результатов существенно зависит от выбора базиса. Отметим, в частности, что авторы¹⁰⁹, исследовавшие внутреннее вращение в дисульфане (58 независимых GTO на основе 106 GTO) нашли, что причиной *транс*-барьера является взаимодействие электронов σ -связи S—H с π -электроном другого атома S, что можно классифицировать как сверхсопряжение. Может быть, такого рода интерпретация в будущем найдет немало сторонников и приобретет даже некоторое предсказательное значение, однако для этого необходимо, чтобы расчеты барьеров и анализ заселеностей перекрывания большой совокупности молекул проводились с равноценными базисами.

Итак, выяснение природы барьеров *aposteriori* пока еще вряд ли может серьезно заинтересовать химика. Однако накопление нового материала по квантовомеханическим расчетам, равно как и новые экспериментальные данные, позволяют уточнить, а в ряде случаев и переформулировать устоявшиеся ранее представления. Попытка сформулировать правила, помогающие предсказать наименее устойчивые конформации, была предпринята в работе¹⁴⁹: (1) взаимодействия неподеленная электронная пара — неподеленная электронная пара, неподеленная электронная пара — полярная связь и полярная связь — полярная связь приводят к значительному увеличению барьера и (2) если неподеленные электронные пары расположены на соседних пирамидальных атомах (или полярные связи примыкают к этим атомам), то *син-* и *анти*-перипланарные ориентации энергетически невыгодны по сравнению со структурой, имеющей максимальное число гош-взаимодействий.

Можно привести немало примеров, подтверждающих правило (1): это конформации почти всех галоидзамещенных этана, *бис*-1,3-диоксалана¹⁵⁰ и т. д. Однако 1,1,2-трихлор- и трибромэтаны, вопреки ожиданию, существуют не в *транс*-, а в *гопш*-форме^{151, 152}. Правило (2), которое Вольф¹⁵³ назвал *гопш*-эффектом, подтверждается как экспериментальными данными, так и неэмпирическими расчетами H_2O_2 , H_2S_2 , H_2N_2 ¹⁵⁴, H_2P_2 ^{155, 156}. Электронные пары в таких молекулах могут рассматриваться как лиганды, столь же существенные, как и заместители.

Исключением из правила (2) является так называемый аномерный эффект^{157–160}, известный в химии углеводов и заключающийся в том, что электроотрицательные заместители при аномерном центре С(1) пиранозного кольца предпочитают аксиальные ориентации. Однако если предположить, что неподеленные электронные пары атома кислорода имеют форму «кроличьих ушей» и «отстоят» одна от другой на угол 120°, то аномерный эффект непринужденно объясняется и становится уже не исключением из правила (2), а его подтверждением.

Как видим, положение дел в этой области далеко не блестяще: несмотря на то, что неэмпирические расчеты дают возможность с неплохой точностью оценить конформационные энергии и барьеры внутреннего вращения простых молекул, достаточно удобных способов интерпретации полученных величин пока еще не найдено. Не создано и удовлетворительных для химика теорий, позволяющих, не прибегая к трудоемким расчетам на ЭВМ, предсказывать стабильные и нестабильные конформеры. Вот почему так ценен каждый новый расчет и каждый новый экспериментальный факт.

V. РАСЧЕТЫ С ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ ОРБИТАЛЯМИ

Идеи теории локализованных орбиталей валентных связей (LVBO = Localized Valence Bond Orbitals) покоятся на основных эмпирических представлениях химии. Поскольку энергии связей в молекулах с неплохой точностью аддитивны, то можно ожидать, что тщательно подобранные LVBO будут переносимы из одной молекулы в другую. Это означает, что волновые функции для молекул гомологических рядов могли бы строиться на базе одних и тех же LVBO. Однако основная трудность такого подхода заключается в том, что переносимые орбитали, вообще говоря, неортогональны, а при учете неортогональности математика метода Хартри–Фока резко усложняется¹⁶¹.

Как известно^{162–164}, унитарное преобразование МО, не меняющее слетеровского детерминанта позволяет получить из атомных орбиталей ϕ_i локализованные орбитали b_k

$$b_k = \sum_i t_{ki} \phi_i \quad (12)$$

В молекуле метана локализованные орбитали связей С—Н определяются условиями симметрии. Но для молекул не такой высокой симметрии локализованные орбитали не могут быть найдены однозначно, и потому для выбора локализованных орбиталей необходимо привлекать те или иные критерии^{165, 166}. Наиболее широкое практическое применение получил критерий, подробно рассмотренный Эдмистоном и Рюденбергом¹⁶⁶ и заключающийся в том, что орбитали b_k должны отвечать максимуму функционала $\Sigma(kk/kk)$.

Питцер¹⁶⁷ использовал критерий Эдмистона и Рюденberга для вычисления LVBO скрещенной и заслоненной конформаций этана. Полученные в результате применения итерационной процедуры локализованные орбитали С—С, С—Н и внутренней оболочки оказались не вполне иден-

тичными для двух конформаций: наибольшие изменения при внутреннем вращении происходят в орбиталях С—Н.

Основной недостаток локализованных орбиталей, определенных таким способом, заключается в том, что, пользуясь ими, нелегко объяснить природу взаимодействий, ответственных за возникновение барьеров, так как локализованные орбитали скрещенной конформации этана отличаются от соответствующих орбиталей заслоненной конформации. В связи с этим для выяснения природы взаимодействий и обоснования аддитивных эмпирических схем более перспективными представляются орбитали, переносимые из одной молекулы в другую.

Хойланд¹⁶⁸ попытался применить идею переносимости орбиталей к молекулам углеводородов — метану, этану, пропану, *n*-бутану и пропилену. Локализованные орбитали С—Н связей в метане искались в виде

$$b_{\text{C}-\text{H}}^{(i)} = N(t_i + \lambda h_i) \quad (13)$$

где t_i — гибридные тетраэдрические функции атома углерода, направленные к i -му атому водорода, h_i — $1s$ -орбитали, центрированные на этом же атоме водорода, N — нормирующий множитель. Параметр λ определялся из условия соответствия рассчитанной и опытной длины связи С—Н: для гауссового базиса (5, 2, 2) $\lambda = 1,097$, для базиса (5, 3, 3) $\lambda = 1,056$.

Орбиталь связи С—С в этане была определена как

$$b_{\text{C}-\text{C}} = N(t_1 + t_2) \quad (14)$$

где t_1 и t_2 — гибридные орбитали двух атомов углерода, направленные к центральной точке молекулы. Что же касается орбиталей $b_{\text{C}-\text{H}}$, то они принимались точно такими же, как в метане.

Расчет полной энергии этана с использованием LVBO дал для базиса (5, 2, 2) — 78,493 *a. e.* и для базиса (5, 3, 3) — 78,696 *a. e.*, что несколько выше значений, приведенных в табл. 4. Вычисленное значение барьера составляет 2,66 *ккал/моль* в базисе (5, 2, 2) и 2,83 *ккал/моль* — в базисе (5, 3, 3).

Для барьера внутреннего вращения в пропилене результаты оказались уже не столь удовлетворительными: 0,46 *ккал/моль* с базисом (5, 2, 2) и 0,80 *ккал/моль* — с базисом (5, 3, 3) (экспериментальное значение 1,98 *ккал/моль*). Причина плохого соответствия расчета и опыта станет понятной, если учесть, что для пропилена каждое из слагаемых — V_{ee} и V_{ne} — в формуле (10) меняется при переходе от заслоненной конформации к скрещенной на 12–26 *ккал/моль* (невелико лишь ΔT), что на порядок больше величины барьера. Погрешности, связанные с неадекватностью орбиталей, достаточно велики для каждой из компонент полной энергии, и нет никаких оснований ожидать их взаимной компенсации.

В другой работе¹⁶⁹ Хойланд использовал расширенный гауссов базис (7, 3, 3) и искал локализованные орбитали связей С—Н в метане в виде

$$b_{\text{C}-\text{H}}^{(i)} = N(2s + \lambda 2p_i + \delta h_i) \quad (15)$$

где $2p_i$ — линейные комбинации орбиталей $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$. Вместо одного параметра (λ) варьировались уже два — λ и δ . Перенеся локализованные орбитали $b_{\text{C}-\text{H}}$ из метана в этан, Хойланд получил для последнего полную энергию — 79,093 *a. e.* и барьер внутреннего вращения 2,40 *ккал/моль*. Сравнительно низкое значение барьера автор объясняет тем, что в заслоненной конформации волновая функция, построенная на основе LVBO, ближе к волновой функции МО ЛКАО для заслоненной конформации, чем для скрещенной.

В табл. 10 сопоставлены результаты расчета конформационных энергий пропана, полученные методами МО ЛКАО и LVBO. При этом для метода LVBO орбитали b_{c-i} были перенесены из метана, а орбитали b_{c-c} — из этана. Близость результатов, полученных двумя методами, показывает, что LVBO во многих отношениях вполне удовлетворительны.

ТАБЛИЦА 10

Барьеры внутреннего вращения в пропане, рассчитанные с делокализованными и локализованными орбиталями

Углы вращения, град.		ΔE , ккал/моль	
φ_1	φ_2	МО ЛКАО ⁶⁸	LVBO ⁶⁷
60	60	0	0
60	0	3,134	2,616
0	0	6,971	6,097

Но ясно, что с количественной точки зрения лучшее приближение к опыту может быть достигнуто с делокализованными МО ЛКАО. Это и неудивительно, поскольку при использовании ортогонализованных орбитателей валентных связей плохо учитываются слабые взаимодействия, которые определяют конформационные энергии и энергии изомеризации алканов. Правда, для алканов согласие с опытом можно улучшить, различая связи С—С и С—Н в зависимости от ближайшего окружения, подобно тому, как это делается в методе Татевского^{170, 171}. Но в этом случае неэмпирические расчеты будут сведены на уровень эмпирических схем: фактически это будет равносильно постулированию желаемого результата.

VI. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Как было показано в предыдущих разделах, геометрия молекул и конформационные энергии вполне удовлетворительно предсказываются в рамках метода Хартри — Фока, если использовать делокализованные орбитали и достаточно большие базисы. Поскольку приблизиться к хартрифоковскому пределу удалось лишь для двух-трех молекул, пока еще трудно сказать, какие поправки вносят учет корреляционных эффектов; ясно только, что эти поправки невелики для делокализованных орбиталей и весьма велики, если используются локализованные орбитали валентных связей.

Модель Хартри — Фока, в которой электроны представляются движущимися в эффективном поле, создаваемом другими электронами и ядрами, не учитывает «столкновений» электронов, в результате чего, как показано в работе¹⁷², средняя кинетическая энергия оказывается заниженной, а средняя энергия отталкивания электронов — завышенной. Корреляционная энергия, являющаяся, по определению¹⁷³, разностью между точной нерелятивистской энергией и хартри-фоковской энергией, составляет в среднем 1% от полной энергии молекул (для молекулы аммиака, например, она равна 230 ккал/моль¹²⁶). Помимо корреляции, можно было бы еще учесть и релятивистские поправки, но в расчетах молекул, по крайней мере с относительно легкими атомами, они совершенно несущественны. Так, для той же молекулы аммиака релятивистская поправка составляет 15 ккал/моль, однако определяется она главным образом движением электронов в атомах и, надо полагать, будет одинаковой в различных конформациях и вообще при различных взаимных положениях ядер.

Для расчета корреляционной энергии применяют многоконфигурационное приближение или методы теории возмущений. В многоконфигурационном приближении волновая функция молекулы Ψ представляется в виде линейной комбинации функций, составленных из слегеровских дентринантов.

Чтобы функция была точной, требуется взять бесконечно большое число членов разложения. Но обычно ограничиваются конечными суммами и коэффициенты разложения определяют из принципа минимума для энергии.

Менее точны методы теории возмущений, однако они позволяют оценить значительную часть корреляционной энергии относительно простым способом¹⁷⁴.

Уже давно известно, что корреляционная энергия второго порядка $E^{(2)}$, найденная по теории возмущений, мала для делокализованных орбиталей и значительна — для локализованных (хотя простого объяснения этому факту никто еще не нашел). Леви и Муаро⁸⁷, исследовавшие влияние корреляционной энергии на величину барьера внутреннего вращения в этане, нашли, что $E^{(2)}$ имеет порядок 0,01 ккал/моль для слепетровского базиса, использованного Питцером и Липскомбом²⁸, ~0,1 ккал/моль — для базиса, построенного из LVBO, удовлетворяющих условию минимального обмена¹⁶⁷, и 0,6—0,8 ккал/моль — для базиса, построенного из гибридных MO.

Таким образом, учет корреляционных поправок важен лишь для локализованных орбиталей. Впрочем, именно в этом случае корреляционные поправки легче всего учесть, и основная идея рассмотренного в¹ полуэмпирического метода PCILo как раз и заключается в применении теории возмущений к локализованным орбиталам. Что же касается неэмпирических методов, строящихся на основе атомных орбиталей, то в них корреляционные поправки, вероятно, должны быть небольшими, и главным средством достижения желаемой точности может стать дальнейшее приближение к хартри-фоковскому пределу за счет расширения базиса и оптимизации экспонент STO или GTO.

Каковы видимые перспективы неэмпирического конформационного анализа? Прежде всего следует сказать, что расчеты электронной структуры средних по размеру молекул, таких как бензол или пиридин, требует несколько часов машинного времени для одной ядерной конфигурации. Важно еще и то, что для проведения таких расчетов необходим большой комплекс программ, доступный ныне лишь отдельным специалистам, работающим в этой области. И тем не менее уже в настоящее время имеются примеры предсказания геометрии таких сложных молекул, как бициклобутан и бициклопентан. Можно ожидать, что в ближайшем будущем число таких примеров существенно возрастет, а в конце 70-х — начале 80-х годов, когда быстродействие ЭВМ будет доведено до 10⁹ операций в секунду, теоретический конформационный анализ органических молекул средних размеров станет важным инструментом в руках химиков и физико-химиков. Но и тогда, пока не будут предложены какие-либо существенно новые методы, неэмпирические расчеты конформаций таких сложных систем, как стероиды, алкалоиды, пептиды, сахара, нуклеиновые кислоты и пр. вряд ли будут возможны. Поэтому эмпирические модели, основанные на атом-атом потенциалах, и полуэмпирические квантовомеханические методы сохранят еще свое значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Дашевский, Усп. химии, **42**, 2097 (1973).
2. R. K. Nesbet, Adv. Chem. Phys., **9**, 321 (1965).
3. О. Синаноглу, Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий, «Мир», М., 1966.
4. E. Clementi, J. Chem. Phys., **46**, 3842 (1967).
5. A. Veillard, E. Clementi, Theoret. chim. acta, **7**, 133 (1967).
6. B. J. Ransil, Rev. Mod. Phys., **32**, 239, 245 (1960).
7. J. C. Slater, Phys. Rev., **36**, 57 (1930).

8. E. Clementi, D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2686 (1963).
9. L. C. Cusachs, D. L. Carroll, B. L. Trus, S. P. McGlynn, *Internat. J. Quantum Chem.*, **1**, 159 (1967).
10. L. C. Cusachs, J. H. Corrington, в кн. O. Sinanoglu, K. B. Wiberg, *Sigma Molecular Orbital Theory*, Yale Univ. Press, New Haven and London, 1970, стр. 256.
11. C. C. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1445 (1951).
12. K. Ruedenberg, Там же, **19**, 1459 (1951).
13. K. Ruedenberg, C. C. Roothaan, W. Jaunzemis, Там же, **24**, 201 (1956).
14. M. P. Barnett, C. A. Coulson, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **243**, 221 (1951).
15. I. Shavitt, *Methods in Comput. Phys.*, **2**, 1 (1963).
16. S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, **200**, 542 (1950).
17. A. Meckler, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1750 (1953).
18. J. G. Csizmadia, M. C. Harrison, J. W. Moskowitz, B. T. Sutcliffe, *Theoret. chim. acta*, **6**, 191 (1966).
19. M. D. Newton, W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4064 (1970).
20. W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, Там же, **52**, 5001 (1970).
21. S. Huzinaga, Там же, **42**, 1293 (1965).
22. R. F. Stewart, Там же, **50**, 2485 (1969).
23. R. E. Christoffersen, K. Ruedenberg, Там же, **49**, 4285 (1968).
24. L. S. Salmon, F. W. Birss, K. Ruedenberg, Там же, **49**, 4283 (1968).
25. D. M. Silver, K. Ruedenberg, Там же, **49**, 4301, 4306 (1968).
26. P. E. Stevenson, W. N. Lipscomb, Там же, **50**, 3306 (1969).
27. C. Guidotti, U. Lamanna, M. Maestro, R. Moccia, *Theoret. chim. acta*, **27**, 55 (1972).
28. R. M. Pitzer, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1995 (1963).
29. W. E. Palke, R. M. Pitzer, Там же, **46**, 3948 (1967).
30. E. Clementi, Там же, **40**, 1944 (1964).
31. E. Clementi, R. Matcha, A. Veillard, Там же, **47**, 1865 (1967).
32. W. J. Hehre, F. R. Stewart, J. A. Pople, Там же, **51**, 2657 (1969).
33. M. D. Newton, Там же, **51**, 3917 (1969).
34. M. D. Newton, W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, Там же, **51**, 3927 (1969).
35. W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart, J. A. Pople, Там же, **52**, 2769 (1970).
36. W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, Там же, **53**, 932 (1970).
37. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, Там же, **52**, 5001 (1970).
38. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, Там же, **54**, 724 (1971).
39. W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 808 (1971).
40. J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.*, **44**, 359 (1966).
41. E. Clementi, D. R. Davis, Там же, **45**, 2593 (1966).
42. J. M. Schulman, J. W. Moskowitz, C. Hollister, Там же, **46**, 2759 (1967).
43. J. M. Schulman, C. J. Hornback, J. W. Moskowitz, *Chem. Phys. Letters*, **8**, 361 (1971).
44. G. Wipff, U. Wahlgren, E. Kohanski, J. M. Lehn, Там же, **11**, 350 (1971).
45. S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, L. C. Allen, *J. Chem. Phys.*, **45**, 734 (1966).
46. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, L. C. Allen, J. L. Whitten, Там же, **45**, 2835 (1967).
47. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, Там же, **45**, 3682 (1967).
48. S. D. Peyerimhoff, Там же, **47**, 349 (1967).
49. S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, J. L. Whitten, Там же, **46**, 2029 (1967).
50. S. Peyerimhoff, R. J. Buenker, Там же, **49**, 2473 (1968).
51. A. A. Frost, Там же, **47**, 3707, 3714 (1967).
52. A. A. Frost, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1283 (1968).
53. A. A. Frost, B. Prentice III, R. A. Rouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3064 (1967); A. A. Frost, R. A. Rouse, Там же, **90**, 1965 (1968).
54. P. Th. van Duijen, D. B. Cook, *Mol. Phys.*, **21**, 475 (1971); **22**, 637 (1971).
55. D. B. Cook, P. Th. van Duijen, *Chem. Phys. Letters*, **8**, 201 (1971).
56. M. D. Newton, W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4064 (1970).
57. M. J. D. Powell, *Computer J.*, **5**, 147 (1962).
58. T. A. Claxton, N. A. Smith, *Theoret. chim. acta*, **22**, 399 (1971).
59. J. W. McIver, A. Komornicki, *Chem. Phys. Letters*, **10**, 303 (1971).
60. N. C. Baird, Там же, **6**, 61 (1970).
61. D. H. Christensen, R. N. Kortzeborn, B. Bak, J. J. Led, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3912 (1970).

62. A. A. Frost, R. A. Rouse, L. Viselius, *Int. J. Quantum Chem.*, **2S**, 43 (1968).
63. A. A. Frost, *Theoret. chim. acta*, **18**, 156 (1970).
64. J. L. Nelson, A. A. Frost, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3727 (1972).
65. R. A. Bonham, L. S. Bartell, Там же, **81**, 3491 (1959).
66. D. R. Lide, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1519 (1960).
67. T. Ueda, T. Shimanouchi, Там же, **49**, 470 (1968).
68. M. R. Stone, I. M. Mills, *Mol. Phys.*, **18**, 631 (1970).
69. В. Т. Александров, Г. М. Кузьянц, М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Э. И. Востокова, *Ж. структ. химии*, **9**, 141 (1968).
70. S. Meiboom, L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **52**, 3857 (1970).
71. B. Tinland, *J. Mol. Struct.*, **9**, 205 (1971).
72. O. Bastiansen, L. Hedberg, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1311 (1957).
73. F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 671 (1962).
74. F. A. L. Anet, A. J. R. Bourg, Y. S. Lin, Там же, **86**, 3576 (1964).
75. D. E. Gwinn, G. M. Whitesides, J. D. Roberts, Там же, **87**, 2862 (1965).
76. J. F. M. Oth, R. Merenyi, Th. Martini, G. Schröder, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 3087.
77. M. D. Newton, J. M. Schulman, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 767, 773 (1972).
78. Н. М. Зарипов, В. Г. Дашевский, В. А. Наумов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 1863.
79. E. Clementi, D. R. Davis, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2593 (1966).
80. R. M. Pitzer, Там же, **47**, 965 (1967).
81. L. Pedersen, K. Motookuma, Там же, **46**, 3941 (1967).
82. W. H. Fink, L. C. Allen, Там же, **46**, 2261, 2276 (1967).
83. R. M. Stevens, Там же, **52**, 1397 (1970).
84. A. Veillard, *Chem. Phys. Letters*, **3**, 128 (1969).
85. S. Weiss, G. E. Leroy, *J. Chem. Phys.*, **48**, 962 (1968).
86. O. J. Sovers, M. Karplus, *J. Chem.*, **44**, 3033 (1966).
87. B. Levy, M. C. Moireau, *J. Chem. Phys.*, **54**, 3316 (1971).
88. J. R. Hoyland, Там же, **49**, 1908 (1968).
89. J. R. Hoyland, Там же, **49**, 2563 (1968).
90. J. R. Hoyland, Там же, **50**, 2775 (1969).
91. K. S. Pitzer, Там же, **8**, 711 (1940).
92. K. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2430 (1953).
93. J. E. Piercy, M. G. S. Rao, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3951 (1967).
94. G. J. Szasz, N. Sheppard, D. H. Rauck, Там же, **16**, 704 (1948).
95. K. Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 748 (1959).
96. Н. П. Борисова, М. В. Волькенштейн, *Ж. структ. химии*, **2**, 346, 469 (1961).
97. R. A. Scott, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3054 (1966).
98. W. J. Adams, H. J. Geise, L. S. Bartell, Там же, **92**, 5013 (1970).
99. S. Lifson, A. Warshel, Там же **49**, 5116 (1968).
100. Э. Илиел, Н. Аллинджер, С. Энжайл, Г. Моррисон, Конформационный анализ, «Мир», М., 1969.
101. J.-M. Lehn, В кн. *Conformational Analysis. Scope and Present Limitations*. Ed. G. Chiurdoglu. Academic Press, New York — London, 1971, стр. 129.
102. E. Scarzafava, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 311 (1971).
103. R. B. Davidson, L. C. Allen, *J. Chem. Phys.*, **54**, 2828 (1971).
104. W. E. Palke, R. M. Pitzer, Там же, **46**, 3948 (1967).
105. A. Veillard, *Chem. Phys. Letters*, **4**, 51 (1969).
106. T. H. Dunning, мл., N. W. Winter, Там же, **11**, 194 (1971).
107. C. S. Ewig, D. O. Harris, *J. Chem. Phys.*, **52**, 6268 (1970).
108. G. Winnewisser, M. Winnewisser, W. Gordy, Там же, **49**, 3465 (1968).
109. A. Veillard, J. Demuyck, *Chem. Phys. Letters*, **4**, 476 (1970).
110. J. M. Lehn, B. Munsch, Ph. Millié, A. Veillard, *Theoret. chim. acta*, **13**, 313 (1969).
111. J. M. Lehn, B. Munsch, Ph. Millié, Там же, **16**, 351 (1970).
112. H. S. Gutowsky, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **70**, 786 (1958).
113. T. J. Bardos, C. Szantay, C. K. Navada, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5796 (1965).
114. S. J. Brois, Там же, **89**, 4242 (1967).
115. J. M. Lehn, J. Wagner, Цит. по ¹¹⁰.
116. D. Y. Curtin, E. J. Grubbs, C. G. McCarty, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2775 (1966).
117. D. Y. Curtin, J. W. Haussler, Там же, **88**, 3474 (1966).
118. D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck, H. A. Staab, Lieb. Ann. Chem., **708**, 36 (1967).
119. G. W. Koeppl, D. S. Sagatys, G. S. Krishnamurthy, S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3396 (1967).
120. R. Moccia, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2176 (1964).

121. R. D. Joshi, Там же, **43**, S40 (1965).
 122. V. Kaldor, I. Shavitt, Там же, **45**, 888 (1966).
 123. D. M. Bishop, Там же, **45**, 1787 (1966).
 124. A. Veillard, J. M. Lehn, B. Munsch, Theoret. chim. acta, **9**, 275 (1968).
 125. B. Tinland, Chem. Phys. Letters, **2**, 433 (1968).
 126. R. G. Boddy, D. S. McClure, E. Clementi, J. Chem. Phys., **49**, 4916 (1968).
 127. A. Pipano, R. R. Gilman, C. F. Bender, I. Shavitt, Chem. Phys. Letters, **4**, 583 (1970).
 128. C. F. Bender, Theoret. chim. acta, **16**, 401 (1970).
 129. A. Rauk, L. C. Allen, E. Clementi, J. Chem. Phys., **52**, 4133 (1970).
 130. J. D. Swalen, J. A. Ibers, Там же, **36**, 1914 (1962).
 131. L. Radom, W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, Austral. J. Chem., **25**, 1601 (1972).
 132. L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., **93**, 289 (1971).
 133. T. Masamichi, A. Y. Nirakawa, K. Tamagake, Nippon Kadasu Zasshi, **89**, 821 (1968).
 134. J. R. Durig, W. C. Harris, D. W. Wertz, J. Chem. Phys., **50**, 1449 (1969).
 135. A. P. Cox, R. L. Kuczowski, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5071 (1966).
 136. G. E. Graw, D. L. Bennett, I. C. Hisatsune, J. Chem. Phys., **45**, 1392 (1966).
 137. A. Trombetti, Canad. J. Phys., **46**, 1005 (1968).
 138. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, L. Radom, Chem. Phys. Letters, **5**, 13 (1970).
 139. E. B. Wilson, Proc. Natl. Acad. Sci., U. S., **43**, 816 (1957).
 140. E. B. Wilson, Adv. Chem. Phys., **2**, 367 (1958).
 141. L. Pauling, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **44**, 211 (1958).
 142. Л. Полинг, В кн. Теоретическая органическая химия, ИЛ, М., 1963, стр. 7.
 143. E. Lassetre, L. Dean, J. Chem. Phys., **16**, 151, 553 (1948); **17**, 317 (1949).
 144. J. Oosterhoff, Disc. Faraday Soc., **1951**, No. 10, 79.
 145. Au Chin Tang, J. Chin. Chem. Soc., **18**, 1 (1951); **19**, 33 (1952); Scientia sinica, **3**, 279 (1951).
 146. V. Magnasco, G. F. Musso, J. Chem. Phys., **54**, 2925 (1971).
 147. W. L. Jorgensen, L. C. Allen, J. Am. Chem. Soc., **93**, 567 (1971).
 148. H. Margenau, N. R. Kestner, Theory of Intermolecular Forces, 2-nd Ed., Pergamon Press, Oxford, 1971.
 149. S. Wolfe, A. Rauk, L. M. Tel, I. G. Csizmadia, J. Chem. Soc., **B** 1971, 136.
 150. C. Altona, A. P. M. Van der Meer, Tetrahedron, **24**, 4377 (1963).
 151. R. J. Abraham, M. A. Cooper, J. Chem. Soc., (B) **1967**, 202.
 152. H. R. Buys, C. Altona, E. Havinga, Tetrahedron Letters, **1967**, 3067.
 153. S. Wolfe, Accounts Chem. Res., **5**, 102 (1972).
 154. W. H. Fink, D. C. Pan, L. C. Allen, J. Chem. Phys., **47**, 895 (1967).
 155. J.-B. Robert, H. Marsman, J. R. Van Wazer, Chem. Commun., **1970**, 356.
 156. E. L. Wagner, Theoret. Chim. acta, **23**, 115, 127 (1972).
 157. J. T. Edward, Chem. a. Ind., **1955**, 1102.
 158. P. K. Morgan, I. Puskas, Canad. J. Chem., **39**, 2069 (1961).
 159. F. G. Ridell, Quart. Rev., **21**, 364 (1967).
 160. E. L. Eliel, C. A. Giza, J. Org. Chem., **33**, 3754 (1968).
 161. E. Karoly, Acta phys. Hung., **9**, 237 (1958); **10**, 125 (1959); **12**, 185 (1960); **13**, 345, 461 (1961); **15**, 177 (1962); **27**, 179 (1969); Theoret. chim. acta, **3**, 379 (1965).
 162. J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc., **A198**, 1, 14 (1949).
 163. J. E. Lennard-Jones, J. A. Pople, Там же, **A202**, 166 (1950).
 164. G. G. Hall, Там же, **A202**, 155 (1950); **A205**, 357, 541 (1951); **A213**, 102 (1953).
 165. S. F. Boys, Rev. Mod. Phys., **32**, 296 (1960).
 166. C. Edmiston, K. Ruedenberg, Rev. Mod. Phys., **35**, 457 (1963).
 167. R. M. Pitzer, J. Chem. Phys., **41**, 2216 (1964).
 168. J. R. Hoyland, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 2227 (1968).
 169. J. R. Hoyland, J. Chem. Phys., **49**, 1908 (1968).
 170. В. М. Татевский, ДАН, **75**, 819 (1950); **78**, 67 (1961); ЖФХ, **25**, 241 (1951).
 171. В. М. Татевский, Н. Ф. Степанов, С. М. Яровой, Методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов, Гостоптехиздат, М., 1960.
 172. J. Grüniger, Y. Öhrn, P.-O. Löwdin, J. Chem. Phys., **52**, 5551 (1970).
 173. P.-O. Löwdin, Adv. Chem. Phys., **2**, 207 (1959).
 174. R. K. Nesbitt, Proc. Roy. Soc., **A230**, 312, 322 (1955).