

УДК 548.31

РАСЧЕТНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛАХ

Т. В. Тимофеева, Н. Ю. Черникова, П. М. Зоркий

На основании результатов исследований, выполненных с 1960 по 1977 г., рассмотрены геометрические и энергетические основы интерпретации и предсказания молекулярных упаковок. Изложен метод атом-атомных потенциалов, описаны способы подбора параметров этих потенциалов. Приведена развернутая сводка данных по расчетно-теоретическому определению молекулярных упаковок, в которой отмечены: вид использованной потенциальной функции, параметры структуры, варьируемые в ходе поиска минимума энергии, и другие аспекты методики расчета.

Библиография — 271 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

- I. Введение
- II. Геометрическая и энергетическая интерпретации молекулярных упаковок
- III. Атом-атомное приближение как метод расчета энергии невалентных взаимодействий
- IV. Подбор параметров атом-атомных потенциалов на основе кристаллографических данных
- V. Сводка данных по расчетно-теоретическому определению молекулярных упаковок

I. ВВЕДЕНИЕ

Априорное определение расположения молекул в кристаллической структуре без использования экспериментальных данных или с их ограниченным использованием представляется важным по нескольким причинам. Во-первых, сама возможность такого предсказания свидетельствует о правильности понимания причин, определяющих то или иное строение кристалла. Во-вторых, практический интерес представляет расчетное определение структуры (например, полимеров, слоистых политипов), рентгенограммы которых не могут дать достаточно полных сведений об их строении, но могут подтвердить структуру, найденную *a priori*. В-третьих, такой расчет может быть полезным при расшифровке структуры, давая приближенную модель, которая затем уточняется по данным рентгеноструктурного анализа. Поэтому неудивительно, что вслед за единичными работами по расчетно-теоретическому определению пространственного расположения молекул в кристаллах, которые появились 25—30 лет тому назад, в последние годы выполнены десятки исследований такого рода.

Цель настоящего обзора состоит в том, чтобы проанализировать результаты этих работ и оценить перспективы данного научного направления. В обзорах¹⁻⁴, опубликованных ранее, не нашли отражения исследования последних лет. Кроме того, авторы³⁻⁵ в основном рассматривают свои собственные работы.

II. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ УПАКОВОК

Задача определения оптимальной структуры сводится к поиску расположений с минимальной энергией. В настоящее время возможны два пути решения сформулированной задачи. Один из них связан с нахождением наиболее плотной упаковки тел, моделируемых с помощью ван-дер-ваальсовых радиусов. При отсутствии направленных взаимодействий стремление к плотнейшему расположению с определенной степенью точности моделирует стремление к минимуму энергии. Второй (более строгий) путь заключается в отыскании расположения, отвечающего минимуму энергии межмолекулярного взаимодействия.

В общем случае нахождение плотнейших упаковок объемных тел произвольной формы наталкивается на чрезвычайные математические трудности. Вместе с тем в частных кристаллохимических задачах возникают существенные упрощения, которые позволяют получить конкретное решение.

Одно из таких упрощений заключается в том, что параметры элементарной ячейки считаются известными. Этот вариант задачи решен Китайгородским⁶ для 2,6-диметилнафталина с помощью специального прибора — структуроискателя и для некоторых других кристаллов⁷⁻⁹ — расчетным путем. Применение принципа плотной упаковки с использованием экспериментально определенных параметров решетки вошло в качестве составной части в метод рентгеноструктурного определения строения кристаллов (метод оврагов), разработанный Гельфандом, Нейгауз и др.^{10, 11}.

Другое упрощение задачи возникает в случае полимерных молекул. Поскольку оси таких молекул заведомо должны быть параллельными, число степеней свободы уменьшается. Благодаря этому упрощению принцип плотной упаковки позволяет не только предсказать расположение цепей в ячейке, но и вывести весьма ограниченное число возможных форм элементарных ячеек. Для полиэтилена такие исследования провели Китайгородский^{12, 13} и Зегерман¹⁴.

В работах Зоркого и Порай-Кошица¹⁵⁻¹⁷ принцип плотной упаковки дополнен количественным методом расчета плотнейших решетчатых расположений фигур произвольной формы на плоскости (метод траекторий обтекания). Таким способом можно найти наиболее компактные упаковки цепочечных молекул и плоских молекул в слое при условии, что плоскость слоя совпадает с плоскостью молекул. С помощью метода траекторий успешно найдены кристаллические структуры PdCl_2 ¹⁸, BeCl_2 ¹⁹, диметилглиоксимата Ni ²⁰ и салицилалметилимината Cu ²¹.

Геометрический подход и поныне остается эффективным средством интерпретации молекулярных кристаллических структур. Этому способствует уточнение величин ван-дер-ваальсовых радиусов, проведенное в работах^{22, 23} путем статистической обработки обширных структурных данных. Вместе с тем будучи простым и полезным инструментом для качественных и полуквантитативных оценок, геометрическая модель, по-видимому, не имеет серьезных перспектив применительно к рассматриваемой нами задаче количественного априорного предсказания укладки молекул. Дело в том, что геометрический подход, уступая энергетическому в строгости и обоснованности исходных постулатов, отнюдь не упрощает расчета оптимальной структуры на ЭВМ. Поэтому предпочтительно искать решение проблемы расчетно-теоретического определения укладки молекул на основе непосредственного вычисления энергии межмолекулярных взаимодействий. Конкретный способ расче-

та этой энергии дает атом-атомное приближение, которое подробно рассмотрено в следующей главе.

Энергию кристаллической структуры, построенной из жестких молекул, можно представить как функцию ряда структурных параметров:

$$U(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, X_i, Y_i, Z_i, \varphi_i, \theta_i, \psi_i),$$

где $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ — параметры решетки, X_i, Y_i, Z_i — координаты центров тяжести симметрически независимых молекул; $\varphi_i, \theta_i, \psi_i$ — эйлеровы углы, характеризующие ориентацию этих молекул. В частных случаях число независимых параметров уменьшается. Так, энергия ромбического бензола зависит лишь от шести параметров: $U(a, b, c, \varphi, \theta, \psi)$. С другой стороны, нежесткость молекул приводит к тому, что в число параметров включаются углы, характеризующие конформацию.

Минимизация величины U позволяет найти те значения структурных параметров, которые соответствуют оптимальной молекулярной упаковке; последняя в принципе должна отвечать кристаллической структуре, определяемой экспериментально. Обычно минимизации подвергается потенциальная энергия структуры. Таким образом, фактически рассматривается строение кристаллов при температуре, близкой к абсолютному нулю. Вместе с тем экспериментальные данные показывают, что очень многие молекулярные кристаллы в весьма широком интервале температур (вплоть до комнатной температуры) не испытывают фазовых превращений и их геометрические характеристики меняются довольно мало. Поэтому очень часто оптимальная структура, найденная для абсолютного нуля, остается оптимальной и при комнатной температуре. Однако строгая постановка задачи требует расчета свободной энергии F кристаллической структуры.

Рассмотрение простейшей модели структуры, которая представляет собой совокупность независимых осцилляторов, расположенных по узлам решетки, показывает²⁴, что свободная энергия состоит из следующих слагаемых:

$$F = U_0 + E_0 + E_T - TS,$$

где U_0 — потенциальная энергия структуры при 0 К, E_0 и E_T — энергии нулевых и тепловых колебаний. Принято считать, что свободная энергия всякого молекулярного кристалла состоит из тех же самых членов.

Отличительной чертой молекулярных кристаллов является резкое различие энергий внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Поэтому Китайгородский²⁵ предложил представлять термодинамические функции молекулярных кристаллов в виде суммы двух частей — «молекулярной» и «кристаллической». Первая из них связана со строением молекул и их внутренними колебаниями, вторая — с относительным расположением молекул и внешними молекулярными колебаниями:

$$U = U_{\text{внутр}} + U_{\text{межмол}},$$

$$S = S^{\text{мол}} + S^{\text{крист}},$$

$$E_T = E_{\text{внутр}} + E_{\text{внешн}}.$$

С учетом этих соотношений свободную энергию молекулярного кристалла можно записать следующим образом

$$\begin{aligned} F &= E_0 + (U_{\text{внутр}} + E_T^{\text{внутр}} - TS^{\text{мол}}) + (U_{\text{межмол}} + E_T^{\text{внешн}} - TS^{\text{крист}}) = \\ &= E_0 + F^{\text{мол}} + F^{\text{крист}}. \end{aligned}$$

Применительно к рассматриваемой задаче основной интерес представляет вычисление члена $F^{\text{крисст}}$. В случае жестких молекул минимум функции $F^{\text{крисст}}$ совпадает с минимумом полной свободной энергии.

В настоящее время известны два конкретных способа вычисления величины F . Первый из них, детально описанный в²⁶, включает расчет полного набора частот через производные потенциальной энергии по структурным параметрам (энергия U вычисляется в атом-атомном приближении). Далее используются обычные выражения свободной энергии через функцию распределения частот (функцию плотности состояний). В качестве примера можно указать работу²⁷, в которой рассчитаны равновесные параметры элементарных ячеек трех углеводородов при разных температурах.

Второй способ вычисления энергии F основан на статистической механике и сводится²⁸ к расчету конфигурационного интеграла

$$Q = \frac{1}{N!} \int_{\Omega} \dots \int_{\Omega} \exp \left\{ - \frac{U(q_1, \dots, q_N)}{kT} \right\} dq_1 \dots dq_N,$$

где N — число молекул в системе, $U(q_1, \dots, q_N)$ — потенциальная энергия, а Ω — занятый системой объем конфигурационного фазового пространства. В ходе расчета случайным образом (методом Монте-Карло) генерируются конфигурации $q_1^{(i)}, \dots, q_N^{(i)}$ молекул в фазовом пространстве и усредняются значения подынтегральных функций. Конкретные расчеты такого рода осуществлены для кристаллов благородных газов^{29, 30}, N_2 ³¹ и CO_2 ³². Однако для больших и даже средних молекул вычисления оказываются слишком громоздкими.

Избежать чрезмерных затрат машинного времени позволяет так называемая ячеечная модель³³, использование которой для расчета термодинамических функций молекулярных кристаллов предложено в работе³⁴. Согласно этой модели, занятое системой пространство разбивается на N ячеек, центры которых образуют решетку. В каждой ячейке содержится одна молекула, положение и ориентация которой описываются шестимерным вектором q , включающим три трансляционные и три ротационные компоненты. Считается, что движение молекулы не зависит от движения молекул в соседних ячейках. Величина $U(q)$ представляет собой энергию взаимодействия данной молекулы с соседними молекулами, находящимися в центрах своих ячеек. Если выбрать в качестве центров ячеек равновесные положения молекул в кристалле и обозначить их \bar{q} , то величина $U(\bar{q})/2$ представляет собой энергию кристаллической структуры.

Использование ячеечной модели упрощает вычисление конфигурационного интеграла, который в этом случае записывается в виде:

$$Q = \left[\exp \left\{ - \frac{U(\bar{q})}{2kT} \right\} \cdot V_t \right]^N.$$

Здесь V_t так называемый «свободный объем»:

$$V_t = \int_{\Delta} \exp \left\{ - \frac{U(q) - U(\bar{q})}{kT} \right\} dq,$$

где Δ — объем ячейки.

Такой подход в сочетании с методом атом-атомных потенциалов^{35, 36} использован Перциным и Китайгородским для расчета оптимальной структуры и интерпретации полиморфного перехода в бензоле³⁷ и адмантане³⁸. Подробнее эти работы описаны ниже.

Нахождение наиболее глубоких минимумов многомерной энергетической поверхности, представляемой в виде функции структурных параметров, как и отыскание плотнейшей упаковки, связано с чрезвычайно громоздкими вычислениями. Поэтому, как правило, прибегают к упрощениям, полагая заранее известным структурный класс, т. е. пространственную группу симметрии и характер систем эквивалентных позиций, занятых молекулами. Следовательно расчетно-теоретический вывод структуры нельзя считать полностью априорным.

Последняя трудность может быть в значительной мере устранена с помощью метода симметрии потенциальных функций, предложенного в работах^{17, 39, 40}. Этот метод позволяет найти структурные классы, наиболее вероятные для молекул или полимерных цепей с данной симметрией, и оценить степень вероятности реализации каждого класса^{41, 42}. При выводе цепочечных кристаллических структур PdCl_2 и BeCl_2 ^{18, 19} применение метода симметрии потенциальных функций дало возможность найти оптимальное расположение цепей без использования каких бы то ни было экспериментальных данных об их укладке.

III. АТОМ-АТОМНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ КАК МЕТОД РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Ван-дер-ваальсово (невалентное) взаимодействие — эффект квантового характера; в принципе его следует описывать на базе последовательной квантовой механики. Однако трудности, которые возникают при решении уравнения Шредингера для систем, содержащих большое число атомов и молекул, пока остаются непреодолимыми. Поэтому при конкретных расчетах энергии невалентных взаимодействий широко используются эмпирический и полуэмпирический подходы.

Обычно полагают, что ван-дер-ваальсово взаимодействие складывается из нескольких качественно различных составляющих. Хотя строгое квантовомеханическое рассмотрение не дает оснований для такого предположения, в большинстве случаев удается получить хорошее согласие расчета и эксперимента, считая, что ван-дер-ваальсовы силы включают в себя следующие слагаемые: 1) дисперсионное притяжение; 2) отталкивание, порожденное сближением электронных облаков валентно не связанных атомов; 3) электростатическое взаимодействие постоянных зарядовых распределений; 4) специфические межмолекулярные взаимодействия, такие как, например, водородная связь.

Многочисленные и разнообразные исследования, проведенные за последние 30 лет, показали, что все эти составляющие с довольно высокой точностью описываются в предположении аддитивности энергии взаимодействия многоатомных молекул по отношению к энергии взаимодействия образующих их атомов. Такое приближение позволяет представить энергию взаимодействия двух молекул (при отсутствии специфических связей между ними) в виде суммы

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij} (\Phi_{ij} + \Psi_{ij}),$$

где Φ_{ij} — атом-атомные потенциалы, описывающие первые две из перечисленных составляющих; Ψ_{ij} — члены, учитывающие взаимодействие эффективных зарядов на атомах (i -тый и j -тый атомы принадлежат разным молекулам).

Аналогично можно записать энергию ван-дер-ваальсовых взаимодействий внутри одной молекулы. Если способ вычисления величин Φ_{ij}

и ψ_{ij} известен, то возможен расчет конформации молекул (ориентация групп, способных поворачиваться вокруг ординарных связей; искажения, вызванные стерическими затруднениями). Именно при решении конформационных задач впервые было успешно использовано атом-атомное приближение. Пионерами в этой области следует считать Хилла^{43, 44} и Бартона⁴⁵. Объектами их исследований были вещества, в которых эффективные заряды на атомах заведомо малы; поэтому оказалось возможным учитывать лишь энергию отталкивания и дисперсионного притяжения. Подробное описание многочисленных конформационных расчетов, выполненных в атом-атомном приближении, можно найти в монографии Дашевского⁴⁶.

Суммирование по парам молекул (вычисление энергии взаимодействия молекулы, принятой за исходную, со всем ее окружением) позволяет выразить в атом-атомном приближении и потенциальную энергию молекулярного кристалла U_z . Эта величина приближенно равна теплоте сублимации, экстраполированной к абсолютному нулю (если при возгонке не происходит существенного изменения конформации молекул и энергии внутримолекулярных колебаний). Минимизация величины U_z , рассматриваемой в качестве функции параметров, которые характеризуют относительное расположение молекул, как уже отмечалось выше, дает возможность расчетно-теоретического определения молекулярной кристаллической структуры.

Для аппроксимации величин φ_{ij} чаще всего используют потенциал «6-12» Леннард-Джонса⁴⁷ или потенциал «6-exp» (модифицированный потенциал Букингема)⁴⁸:

$$\varphi_{ij} = -A_{mn}r_{ij}^{-6} + B_{mn}r_{ij}^{-12},$$

$$\varphi_{ij} = -A_{mn}r_{ij}^{-6} + B_{mn}\exp(-\alpha_{mn}r_{ij}),$$

где первый член характеризует притяжение, а второй — отталкивание, индексы m и n обозначают сорта атомов, A , B и α — эмпирически подбираемые параметры, r_{ij} — межатомные расстояния.

В работе⁴⁹ атом-атомные потенциалы были представлены в более общем виде (потенциал «6-exp, D »)

$$\varphi_{ij} = A\exp(-Br_{ij})/r_{ij}^D - C/r_{ij}^6.$$

Если $D=0$, то это потенциал «6-exp», если $B=0$, а $D=12$, то это потенциал «6-12».

В последнее время в расчетах часто фигурирует так называемый «потенциал отталкивания», который мы будем в дальнейшем обозначать « d - d_0 ». Этот потенциал предложен Вильямсом⁵⁰ и имеет вид:

$$V_{ij} = \omega(d_0 - d_{ij})^2 \text{ при } d_{ij} < d_0; V=0 \text{ при } d_{ij} > d_0.$$

Здесь d_{ij} межатомное расстояние, d_0 и ω — параметры, зависящие от природы взаимодействующих атомов. Применение этого потенциала существенно упрощает процедуру минимизации (можно использовать метод наименьших квадратов). Недостаток потенциала « d - d_0 » заключается

в том, что величина $\sum_{ij} V_{ij}$ не является энергией структуры; ее нельзя

сопоставить с реальными физическими величинами, например с теплотой сублимации. Расчеты, проводимые с помощью потенциала « d - d_0 », занимают промежуточное положение между геометрическим и энергетическим подходами.

При использовании атом-атомных потенциалов важную роль играет методика выбора соответствующих параметров. Последние обычно под-

бирают так, чтобы для нескольких модельных веществ получилось хорошее согласие рассчитанных и экспериментально определенных величин (различных термодинамических функций, в частности теплот сублимации, коэффициентов сжимаемости, компонентов тензора упругости и т. д.); затем принятые значения параметров используют для других веществ, не слишком отличающихся от модельных. В основе одного из наиболее надежных и широко распространенных способов подбора лежит подгонка расчетной кристаллической структуры к экспериментально найденной; этот способ подробно рассмотрен в следующей главе. В последнее время для оптимизации параметров атом-атомных потенциалов используют частоты внутренних и внешних колебаний молекул в кристаллах²⁶.

Наряду с чисто эмпирическим подходом иногда применяют различные приближенные квантовомеханические формулы. В основном это относится к параметру A , который можно вычислить по формуле Лондона⁵⁴ или по формуле Слейтера — Кирквуда⁵², как сделано в работах^{53–55}. В этих исследованиях параметры, характеризующие отталкивание, найдены из условий минимума потенциала на равновесном расстоянии, величина которого подбиралась эмпирически.

Применительно к кристаллохимическим задачам систематический подбор параметров для атом-атомных потенциалов «б-ехр» впервые осуществлен в работах Китайгородского и Мирской^{56, 57}. Поскольку параметры A , B и α сами по себе не имеют наглядного физического смысла, то в этих исследованиях использованы формулы, в которые входят такие характеристики потенциальной кривой, как r_0 — равновесное расстояние, ϵ — глубина потенциальной ямы, D — вторая производная в точке минимума. Преимущество такого подхода заключается в том, что величины r_0 , ϵ и D меняются в узких пределах; кроме того, они чувствительны по отношению к некоторым специфическим свойствам (r_0 — к геометрическим параметрам структуры, ϵ — к теплоте сублимации, D — к частотам колебаний и тензору упругости).

Отправным пунктом методики Китайгородского и Мирской явилась так называемая универсальная кривая:

$$\varphi_{ij} = -0,119 (r/r_0)^6 + 4,2 \cdot 10^4 \exp(-13,6 r/r_0),$$

полученная в предположении, что для трех основных типов атом-атомных взаимодействий в органических кристаллах (С...С, С...Н, Н...Н) глубина потенциальной ямы одинакова и равна $-0,067$ ккал/моль; кроме того, было принято $r_0\alpha = 13,6$. Если известны значения равновесных расстояний, которые считались равными 3,8, 3,3 и 2,8 Å для С...С, С...Н и Н...Н соответственно, то легко найти параметры A и α . Параметр B оказывается постоянным для всех трех типов взаимодействий.

Даже эти «универсальные» параметры дали неплохое согласие рассчитанной энергии структуры с теплотой сублимации. Однако в результате последующего уточнения авторы⁵⁸ пришли к выводу, что наилучшую сходимость с экспериментом дают атом-атомные потенциальные кривые с различной глубиной минимума ($-0,067$, $-0,057$ и $-0,048$ ккал/моль для С...С, С...Н и Н...Н соответственно). Окончательные значения параметров, полученные Китайгородским и сотр. для этих трех типов взаимодействий, а также найденные ими позже^{59–61} характеристики взаимодействий с участием атомов N, O и S, приведены в табл. 1.

Для получения параметров, описывающих взаимодействия между неодинаковыми атомами, часто используют те или иные комбинацион-

ТАБЛИЦА 1

**Параметры потенциала «6-ехр», предложенные
Китайгородским и сотр.**

Тип взаимо- действий	$A, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \cdot \text{\AA}^6$	$B \cdot 10^{-3}, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\alpha, \text{\AA}^{-1}$	Ссылки
C...C	358	42,0	3,58	59
C...O	313,2	57,1	3,85	59
O...O	259,4	77,7	4,18	59
S...S	2346	235,0	3,49	60
S...C	847	99,4	3,54	60
N...N	259	42,0	3,78	61
N...O	256	57,0	3,98	61
C...C	421	71,6	3,68	90
C...H	118	18,6	3,94	90
H...H	29	4,9	4,29	90

ные правила. Так, Скотт и Шерага⁵⁴, Гендриксон⁶², Китайгородский и сотр.⁵⁹ находили параметры α_{mn} по формуле: $\alpha_{mn} = (\alpha_m \alpha_n)^{1/2}$. Дашевский и др.⁶³ для параметра α_{mn} приняли другое эмпирическое выражение: $\alpha_{mn} = 2\alpha_m \alpha_n / (\alpha_m + \alpha_n)$. Аналогичные комбинационные правила эти авторы использовали и для параметров A_{mn} и B_{mn} в уравнении потенциала «6-ехр». Теоретическое обоснование комбинационных правил дано в работах⁶⁴⁻⁶⁶.

Если авторы ранних исследований, посвященных расчетам в кристаллах, часто пренебрегали электростатическим взаимодействием, ссылаясь на его незначительный вклад в энергию структуры⁶⁷⁻⁶⁹, то в настоящее время эта составляющая в той или иной форме учитывается практически во всех работах.

В принципе существуют две возможности вычисления величины $U_{эл}$, характеризующей электростатическое взаимодействие двух молекул. Первый из них — это разложение энергии $U_{эл}$ в ряд по мультиполям:

$$U_{эл} = U^{(q, q)} + U^{(q, \mu)} + U^{(q, Q)} + \dots U^{(\mu, \mu)} + U^{(\mu, Q)} + \dots,$$

где q — суммарный заряд молекулы, μ — дипольный момент, Q — квадрупольный момент. Величина q отлична от нуля в молекулярных комплексах с переносом заряда; для гомомолекулярных кристаллов, т. е. кристаллов, построенных из одинаковых молекул, $q=0$ и соответствующие члены в приведенной формуле обращаются в нуль. Для практических целей разложение по мультиполям используется сравнительно редко, во-первых, потому что значения мультиполей высшего порядка обычно неизвестны, во-вторых, потому что оказывается затруднительным приписать точечным мультиполям (в частности диполям) определенное положение и ориентацию относительно молекул.

Второй путь расчета $U_{эл}$ состоит в использовании атом-атомного приближения. Непрерывное распределение электронной плотности заменяется дискретным, и каждому атому в молекуле приписывается некоторый эффективный точечный заряд, локализованный в области ядра. Тогда

$$U_{эл} = \sum_{ij} q_i q_j / r_{ij}.$$

Расчет эффективных зарядов можно осуществить различными квантовохимическими методами. В работах⁷⁰⁻⁷² использована простейшая расчетная схема, согласно которой эффективный атомный заряд представляет собой сумму π - и σ -зарядов (первые вычислялись с помощью

простого метода Хюккеля, вторые — по методу Дель Ре⁷⁴). В ряде работ^{55, 75} нашли применение более сложные квантовохимические приближения. Кроме того, заряды, как и другие параметры потенциалов межмолекулярного взаимодействия, могут быть подобраны путем подгонки оптимальной структуры к экспериментально установленной^{76, 77}.

Рассмотренные выше составляющие межмолекулярного взаимодействия в той или иной степени проявляются в любых молекулярных кристаллах. Наряду с этим в некоторых случаях встречаются специфические межмолекулярные силы, которые возникают лишь при наличии в молекулах определенных атомов или атомных групп. Сюда относятся водородные связи, связи типа металл — металл и металл — кислород, присутствующие в кристаллах некоторых внутрикомплексных соединений, и др. Вычисление энергии этих взаимодействий представляет собой довольно сложную задачу. Методика таких расчетов в настоящее время достаточно хорошо разработана лишь для водородной связи.

Для вычисления энергии водородной связи в кристаллах предложены различные способы. Так, в работах^{55, 78, 79} использованы атом-атомные потенциалы «6-ехр», «10-12» и «6-12», в которых атомам, участвующим в водородных связях, соответствуют специально подобранные параметры; кроме того, часть энергии водородной связи учитывается в этих расчетах в форме взаимодействия эффективных атомных зарядов. Применяются также эмпирические и полуэмпирические функции специального вида — потенциалы Штокмайера^{80, 81}, Липпенкота — Шредера^{82, 83}, Морзе⁸⁴.

В работе⁸⁵ все перечисленные способы учета энергии водородной связи использованы для вычисления теплоты сублимации ряда органических веществ. Наилучшее согласие с экспериментальными данными дали два последних потенциала.

Одним из направлений развития метода атом-атомных потенциалов является подход, предложенный Шерагой и сотр.^{86–88}. Эти авторы рассматривают взаимодействие электронов и ядер, полагая, что положительные заряды, равные 1, 4, 5 и 6 *e* для атомов Н, С, N и О соответственно, локализованы на ядрах, а электроны располагаются на связях или направлениях, соответствующих неподеленным парам. Расстояния между электронами и ядрами являются параметрами модели. Потенциальная энергия складывается из кулоновских членов типа $q_i q_j / r_{ij}$, описывающих взаимодействия между электронами и ядрами, а также из членов, учитывающих притяжение и отталкивание между электронами и записанных в виде потенциала «6-ехр». Параметры этих потенциальных функций подобраны методом наименьших квадратов с учетом многих экспериментальных данных, характеризующих различные свойства молекул и молекулярных кристаллов — дипольных моментов, барьеров внутреннего вращения, разностей энергий конформеров, энергий и констант кристаллической решетки и др. Преимущество этой модели заключается в том, что она не требует введения специальных потенциалов для учета Н-связи и торсионных потенциалов⁴⁶ для описания барьеров внутреннего вращения.

IV. ПОДБОР ПАРАМЕТРОВ АТОМ-АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Существуют два возможных подхода к определению параметров потенциалов атом-атомных взаимодействий на основании данных об упаковке молекул в кристалле. Первый состоит в том, что при различных величинах параметров потенциала находится оптимальная упаковка, от-

вещающая минимуму энергии. Лучшим набором параметров считается тот, для которого рассчитанная структура ближе всего к экспериментальной. Второй путь подбора состоит в следующем. Экспериментальная структура считается идентичной равновесной. Тогда производные энергии в экспериментальной точке равны нулю, и параметры потенциала подбираются так, чтобы не нарушилось равенство производных нулю. Этот метод подбора позволяет избежать многократного вычисления решеточных сумм* и тем самым существенно сократить время расчета.

Первый подход был использован в работах Китайгородского с сотр., в исследованиях группы Джильо и Ликвори и других авторов.

Как было сказано в предыдущей главе, Китайгородский исходил из универсальной потенциальной кривой для взаимодействий типа С...С, С...Н и Н...Н⁵⁶. Затем параметры этой кривой неоднократно уточнялись^{58, 89, 90}. С этой целью были построены одномерные и многомерные сечения энергетической поверхности U при различных значениях параметров потенциальных кривых для метана⁵⁶, адамантана⁵⁷, бензола⁵⁸ и др. В итоге удалось подобрать оптимальные значения параметров, при которых положение минимума энергии отвечало реальной структуре. Глубина минимума корректировалась в соответствии с величиной теплоты сублимации. Предложенная параметризация дала хорошие результаты при расчете оптимальных упаковок в кристаллах коронена⁹¹, дифенила⁹², дибензила⁹² и других.

Аналогичным путем установлены параметры потенциальных функций для взаимодействий с участием атомов кислорода⁵⁹, серы⁶⁰ и азота⁶¹. Эти параметры получены из данных о структурах и теплотах сублимации CO_2 , S_8 и N_2O . Значения всех упоминавшихся выше параметров потенциалов, предложенных группой Китайгородского, приводятся в табл. 1.

Отличие методики, использованной Джильо, Ликвори и др.⁹³⁻⁹⁷, заключалось в том, что эти авторы не варьировали параметры потенциала при поиске оптимальных упаковок, а брали несколько наборов параметров, предложенных ранее разными авторами (в частности, для конформационного анализа). В табл. 2 приведены наилучшие значения параметров для потенциала «б-ехр, D ».

В ходе этих исследований выяснилось, что при поиске оптимальной упаковки основную роль играет положение минимума атом-атомной потенциальной кривой; прочие характеристики потенциала не имеют существенного значения. Однако этот вывод нельзя автоматически распространять и на другие физико-химические свойства.

Вильямс впервые применил второй из упомянутых выше подходов к поиску параметров взаимодействий типа С...С, С...Н и Н...Н для потенциала «б-ехр». В качестве экспериментальных величин, на основе которых проводилась оптимизация параметров, Вильямс взял данные о структуре, теплотах сублимации и других постоянных девяти ароматических⁶⁹ и девяти алифатических и конденсированных углеводородов⁶⁸. Используя эти данные, он записал около ста уравнений, в которых величины U_x приравнялись теплотам сублимации, первые производные энергии — нулю и вторые производные — упругим постоянным.

С использованием метода наименьших квадратов Вильямс получил значения нескольких наборов параметров A и B , наилучшим образом удовлетворяющих этим уравнениям. В ходе минимизации для удобства вычисления решеточных сумм параметры α не варьировались. Пара-

* Решеточными суммами называются выражения вида $\sum_{ij} 1/r_{ij}^6$, $\sum_{ij} 1/r_{ij}^{12}$, $\sum_{ij} 1/r_{ij}$, и т. п., где суммирование ведется по всем атомам в структуре.

ТАБЛИЦА 2

Параметры потенциала, используемые Джилло
и сотр.^{93, 94, 96, 97, 108}

Тип взаимо- действия	$A \cdot 10^{-3},$ $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \cdot \text{\AA}^6$	$B, \text{\AA}^{-1}$	$C, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \cdot \text{\AA}^8$	D
C...C	301,0	0,0	327,0	12
C...H	48,8	2,040	125,0	6
H...H	6,6	4,080	49,2	0
S...S	220,8	3,62	1430,0	0
C...N	340,0	0,0	340,0	12
N...N	387,0	0,0	354,0	12
C...Cl	239,0	3,970	653	0
Cl...Cl	220,8	3,620	1430	0
H...Br	25,6	3,557	366,7	0
C...Br	149,0	1,517	945,8	6
N...Br	165,2	1,517	983,8	6
O...Br	140,9	1,517	989,3	6
Me...Br	133,5	3,181	2836,0	0
S...Br	123,0	3,327	1977,2	0
Br...Br	65,8	3,033	2733,8	0
H...I	43,4	3,540	527,8	0
C...I	246,0	1,500	1361,0	6
N...I	272,7	1,500	1415,6	6
O...I	232,6	1,500	1423,6	6
Me...I	219,9	3,164	4081,0	0
S...I	206,8	3,310	2845,2	0
Br...I	107,6	3,046	3934,0	0
I...I	174,2	2,999	5661,0	0
O...O	105,7	4,608	125,1	0
O...H	19,8	3,840	497,6	0
O...C	178,5	2,304	202,2	6
O...Me	170,2	3,969	796,2	6
Me...Me	273,9	3,329	2942,0	0
Me...C	287,9	1,665	1235,0	6
Me...H	31,9	3,200	2089,0	0
Me...O	170,2	3,969	796,2	6

метр α_{CC} был взят равным $3,60 \text{ \AA}^{-1}$ из расчетов сжимаемости графита⁹⁸, параметр α_{HH} равным $3,74 \cdot \text{\AA}^{-1}$ из квантовохимического расчета отталкивания между двумя молекулами водорода⁹⁹. Наборы параметров были получены отдельно для ароматических и для неароматических углеводородов — по четыре для каждого из указанных двух рядов соединений. Эти наборы отличались друг от друга тем, что в них параметры A_{CH} и B_{CH} (поочередно и совместно) либо считались независимыми, либо вычислялись по комбинационным правилам. Расчет констант решетки и упаковки молекул с разными наборами параметров для нескольких ароматических и алифатических углеводородов позволил выбрать лучший из наборов. Оказалось, что все рассмотренные углеводородные кристаллы хорошо описываются одним и тем же набором параметров, значения которых приведены в табл. 3.

В более поздних работах Вильямс подобрал и опробовал новый набор параметров для потенциала «6-ехр» с учетом электростатической составляющей^{76, 100} (вслед за авторами работы⁷⁷, которые впервые указали на необходимость учета электростатического взаимодействия для углеводородов). Заряды на атомах считались параметрами потенциальной функции и были уточнены описанным выше методом совместно с другими параметрами на том же круге объектов. Значения полученных

ТАБЛИЦА 3
Параметры потенциала «6-ехр», предложенные Вильямсом

Тип взаимо- действия	$A, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \cdot \text{\AA}^6$	$B \cdot 10^{-3}, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\alpha, \text{\AA}^{-1}$	Ссылки
C...C	568	83,630	3,60	68
C...H	125	8,766	3,67	68
H...H	27,3	2,654	3,74	68
C...C	449	71,430	3,60	76
C...H	134,2	14,310	3,67	76
H...H	40,1	2,867	3,74	76

Примечание. в ⁷⁶ параметры приведены в кДж/моль; $q_H = q_C = -0,179$ эл. ед. ⁷⁶.

параметров приведены в табл. 3. Вклад электростатической составляющей для разных углеводородов составил от 0 (н-пентан) до 29% (бензол). Только с учетом члена $U_{эл}$ Вильямсу удалось описать полиморфный переход в бензоле ¹⁰⁰. Это указывает на то, что даже для углеводородов, по-видимому, нельзя пренебрегать электростатическими силами. С другой стороны, вклад электростатической составляющей в энергию структуры бензола кажется существенно завышенным.

В работах Шераги с сотр. для поиска параметров потенциальных функций использованы как первый, так и второй подходы. Эти авторы нашли параметры, описывающие взаимодействие углеводородных молекул, следуя методике Вильямса и используя в качестве экспериментальной основы данные о теплоте сублимации и структурах бензола при трех температурах ¹⁰¹.

Позднее на основе широкого круга объектов, включающего углеводороды, карбоновые кислоты, амины и амиды, Шерага и сотр. ⁵⁵ подобрали и опробовали систему параметров, которую предполагалось использовать для расчета конформации полипептидов и белков. В этой работе энергия невалентных взаимодействий учитывалась с помощью потенциала «6-12», энергия водородной связи — с помощью потенциала «10-12», энергия $U_{эл}$ — по закону Кулона. Коэффициент A , характеризующий притяжение, в потенциале «6-12», вычислялся по формуле Кирквуда — Мюллера, а в потенциале «10-12» — из квантовохимических расчетов. Заряды определялись методом ППДП/2. Таким образом, варьировались лишь параметры B , описывающие отталкивание валентно не связанных атомов, в частности атомов, участвующих в водородной связи.

Критерием пригодности параметров служила величина σ , определенная как

$$\sigma = \left[(1/N) \sum_{i=1}^N (l_i^{\text{расч}} - l_i^{\text{экс}})^2 \right]^{1/2},$$

где $l_i = a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ — параметры решетки, N — число этих параметров. Процедура поиска включала в себя две независимые, но взаимосвязанные минимизации: 1) минимизацию энергии при варьировании параметров решетки; 2) минимизацию полученной в предыдущем расчете величины σ при варьировании коэффициентов B с использованием формулы:

$$\frac{\partial}{\partial B} \{ [a^{\text{экс}} - a^{\text{расч}}]^2 + \dots + [\gamma^{\text{экс}} - \gamma^{\text{расч}}]^2 \} = 0.$$

ТАБЛИЦА 4

Параметры потенциала «6-12», предложенные Момани, Шерагой и др.⁵⁵

Тип взаимодействия	$A, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \cdot \text{\AA}^6$	$B \cdot 10^{-3}, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \cdot \text{\AA}^{12}$
H...H (алиф.)	45,5	14,10
H...H (амин., амидн.)	45,5	8,43
H...H (аром.)	45,5	14,39
H...H (карбоксил., карбонил.)	45,5	11,69
C...C (алиф.)	370,5	9,06, 03
C...C (карбоксил., карбонил.)	766,6	1048,98
C...C (аром.)	370,5	475,30
N...N (мидн.)	363,1	732,54
N...N (в H-связи)	401,0	374,94
O...O (карбонил., карбоксил.)	369,0	170,19
O...O (гидроксил.)	217,2	125,63
S...S (гетероцикл., сульфогруппа)	249,0	363,18

При подборе параметров учитывался характер ближайшего окружения атома. Так, атомы H, связанные с ароматическим циклом, с алифатической цепью, с азотом аминогруппы, с кислородом гидроксила и т. п., считались различными.

Полученные параметры (табл. 4) опробованы при расчете упаковки и энергии структуры для кристаллов мономерных¹⁰² и полимерных^{103, 104} аминокислот. Авторы особо отмечают, что эти параметры дают хорошие результаты лишь при учете зарядов на атомах, рассчитанных в приближении ППДП/2.

Сопоставление двух возможных подходов к проблеме подбора параметров атом-атомных потенциалов проведено в работе Хаглера и Лифсона¹⁰⁵. Как показали ее авторы, существенный недостаток второго подхода состоит в том, что оптимизация параметров потенциала по производным энергии не эквивалентна их оптимизации по экспериментально найденной структуре. Действительно, для точек, расположенных на положительных участках поверхности потенциальной энергии, производные могут быть малы, хотя расстояние до минимума достаточно велико. Поэтому в работе¹⁰⁵ предложена методика, в которой уточнение параметров проводится непосредственно по структуре и в то же время нет необходимости многократно вычислять решеточные суммы.

Для изложения сущности предлагаемой методики авторы¹⁰⁵ вводят вектор \mathbf{a} , компонентами которого являются структурные параметры. Особенность метода заключается в том, что вместо вычисления $\mathbf{a}_{\text{расч}}$ находят величину $\Delta \mathbf{a} = \mathbf{a}_{\text{расч}} - \mathbf{a}_{\text{эксп}}$, используя метод Ньютона — Рафсона: $\Delta \mathbf{a} = -F(\mathbf{a}_{\text{эксп}})^{-1} \nabla_{\mathbf{a}} U(\mathbf{a}_{\text{эксп}})$; здесь F — матрица вторых производных $F_{\alpha\beta} = \partial^2 U / \partial a_{\alpha} \partial a_{\beta}$; $\nabla_{\mathbf{a}} U$ — вектор, компонентами которого являются производные $\partial U / \partial a_{\alpha}$; численные значения производных соответствуют экспериментально определенной структуре.

Величины параметров потенциала, представленных вектором \mathbf{p} , получают в ходе итерационного решения уравнения

$$\delta \mathbf{p}^i = \mathbf{p}^i - \mathbf{p}^{i-1} = [(Z'Z)^{-1} Z' \Delta \mathbf{y}]^{i-1}$$

методом наименьших квадратов. Здесь $Z = \partial(F^{-1} \nabla U) / \partial \mathbf{p}$ — матрица производных отклонений структурных параметров по параметрам потенциала и $\Delta \mathbf{y}$ — вектор отклонения расчетных структурных параметров от экспериментальных.

В первоначальном варианте расчета энергия структуры в работе¹⁰⁶ была представлена с помощью формулы:

$$2U_{\Sigma} = -\Sigma A/r^6 + \Sigma B/r^m + \Sigma qq'/r + 2U_H,$$

где m принималось равным 9 и 12. Эта формула включает вклад водородной связи U_H , который выражался потенциалом Морзе. Однако затем оказалось, что водородная связь достаточно хорошо описывается первыми тремя членами при условии подбора соответствующих параметров потенциала и зарядов для атомов, участвующих в водородной связи. Экспериментальным материалом служили структурные данные для восьми амидов. Кроме того, в процедуре минимизации использовались значения теплот сублимации и дипольных моментов.

Найденные в работе¹⁰⁶ параметры потенциальных функций приведены в табл. 5, причем, как отмечают авторы, потенциалы «6-9» и «6-12» дают одинаково хорошие результаты при расчете равновесных структур. Заряды на атомах, полученные как параметры функции межмолекулярного взаимодействия, авторы¹⁰⁶ сопоставили с зарядами, найденными путем квантовохимических расчетов (*ab initio*, ППДП/2 и метод Дель Ре). Оказалось, что они лучше всего согласуются с зарядами, рассчитанными *ab initio*.

Для проверки применимости полученных параметров проведен расчет упаковки молекул в десяти кристаллических амидах¹⁰⁷. В трех случаях при поиске минимума энергии варьировались все возможные геометрические параметры; заданным считалось лишь известное из эксперимента число молекул в элементарной ячейке. Авторы указывают, что это первый расчет такого рода.

В работе⁹⁰ проведено сопоставление параметров потенциалов, предложенных разными авторами для расчетов свойств кристаллических углеводородов. Сравнивались параметры, имеющие наглядный физический смысл: r_0 — равновесное расстояние, ϵ — глубина потенциальной ямы и величина $\lambda = r_0 \alpha$ — характеризующая крутизну склонов минимума для потенциала «6-хр». Результаты сопоставления приведены в табл. 6. Авторы работы⁹⁰ отмечают, что отсутствие контроля за физическим смыслом атом-атомных потенциалов в процессе подбора параметров нередко приводит к заведомо нереальным потенциальным кривым. Так, величина $r_0^{NH} = 3,37$ Å, полученная Вильямсом^{68, 69}, слишком велика по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов. Явно завы-

ТАБЛИЦА 5
Параметры потенциала, предложенные Хаглером, Лифсоном и др.¹⁰⁶

Тип взаимодействия	$A, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \cdot \text{\AA}^6$	$B \cdot 10^{-3}, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \cdot \text{\AA}^{12}$	$q, \text{ э. ед.}^{***}$	$A, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \cdot \text{\AA}^6$	$B \cdot 10^{-3}, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \cdot \text{\AA}^{12}$	$q, \text{ э. ед.}^{***}$
	«6-12»			«6-9»		
H...H (при C)	32,9	1,15	0,10	15,0	0,445	0,11
O...O	502	275	—0,38	1410	45,8	—0,46
N...N	1230	2271	—0,28*	2020	86,9	—0,26*
			—0,83**			—0,82**
C...C	532	1811	—	1230	38,9	—
C...C (в амидах)	1340	3022	0,38	355	12,5	0,46
H...H (при N)	0	0	0,28*	0	0	0,26*
			0,41**			0,41**

* В NH-группе; ** в NH₂-группе; *** группы CO, NH, NH₂ и CH₂ считаются нейтральными.

ТАБЛИЦА 6

Сопоставление характеристик потенциальных кривых, предложенных разными авторами для кристаллов углеводородов⁹⁰ (ϵ в ккал/моль, r_0 в Å)

С...С			С...Н			Н...Н			Ссылки
ϵ	r_0	λ	ϵ	r_0	λ	ϵ	r_0	λ	
0,080	3,80	14,0	0,049	3,30	13,0	0,030	2,80	12,0	90
0,067	3,80	13,6	0,067	3,30	13,6	0,067	2,80	13,6	89
0,095	3,88	13,97	0,048	3,31	12,1	0,010	3,37	12,6	68,69
*	*	«6-12»	0,259	2,73	«6-12»	0,423	2,61	«6-12»	101
0,185	3,62	«6-9»	—	—	—	0,003	3,55	«6-9»	77

* Минимума нет.

ТАБЛИЦА 7

Сопоставление характеристик потенциальных кривых, предложенных в^{108, 109, 110} (ϵ в ккал/моль; r_0 в Å)

ϵ	r_0	Ссылки	ϵ	r_0	Ссылки	ϵ	r_0	Ссылки
Н...Н (при С)			С...С (в амидах)			Н...Н		
0,0025	3,54	106	0,042	3,75	106	0,161	4,01	106
0,038	2,75	106	0,148	4,06	106	0,167	3,93	106
0,122	2,4	109	0,11	3,4	109	0,20	3,1	109
0,076	2,6	110	0,138	3,6	110	0,212	3,3	110
С...С			О...О			Н...Н (при N)		
0,184	3,62	106	0,198	3,65	106	0,0	0,0	106
0,039	4,35	106	0,228	3,21	106	0,0	0,0	106
0,11	3,4	109	0,23	3,04	109	0,122	2,4	109
0,138	3,6	110	0,172	3,2	110	0,076	0,26	110

ТАБЛИЦА 8

Сопоставление характеристик потенциальных кривых, предложенных разными авторами (ϵ в ккал/моль, r_0 в Å)

ϵ	r_0	Ссылки	ϵ	r_0	Ссылки	ϵ	r_0	Ссылки
Н...Н (алиф.)			С...С (алиф.)			О...О (карбонил, карбоксил.)		
0,037	2,92	55	0,038	4,12	55	0,200	3,12	55
0,0045	2,936	111	0,196	4,228	111	0,230 ²⁶⁵	3,00	111
0,0025	3,548	77	0,185	3,616	77	0,325	3,10	261
0,033	3,36	261	0,049	4,16	261	0,124 ⁵⁹	3,25	262
0,060	2,80	262	0,060	3,80	262	0,106	3,32	263
0,010	3,37	68	0,095	3,88	68	Н...Н (амин.)		
0,027	3,08	263	S...S			0,107	3,51	55
С...С (аром.)			0,043	3,78	55	0,194	3,60	111
0,073	3,70	55	0,361	3,91	261	0,165	3,52	261
0,095	3,90	261	0,333 ⁶⁰	3,90	262	0,076	3,80	263
0,095	3,88	68				0,081	3,60	264

шенные величины ϵ^{CC} и r_0^{CH} найдены в работе⁷⁷. Полученная в работе¹⁰¹ кривая для взаимодействия С...С вовсе не имеет минимума, а для взаимодействий С...Н и Н...Н в этой работе приведены параметры кривых со слишком глубокими минимумами.

Впоследствии^{55, 106} авторы работ⁷⁷ и¹⁰¹ пересмотрели предложенные ими параметры потенциалов и провели сопоставление величин r_0 и ϵ

(табл. 7 и 8) подобно тому, как это было сделано в работе⁹⁰. Из табл. 7 и 8 видно, что величины r_0 для кривых, приводимых разными авторами, различаются гораздо меньше, чем значения ϵ . Одна из причин существенных расхождений в значениях ϵ , очевидно, обусловлена тем, что суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия (только она может быть непосредственно сопоставлена с экспериментом) зависит не только от ϵ , но и от эффективных зарядов на атомах, которые сильно меняются в зависимости от метода расчета, а иногда вообще не принимаются во внимание. Последнее указывает на то, что методы расчета той составляющей энергии, которая определяется потенциалами «б-хр», «6-12» и т. п., и электростатической составляющей, должны быть согласованы между собой.

V. СВОДКА ДАННЫХ ПО РАСЧЕТНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ МОЛЕКУЛЯРНЫХ УПАКОВОК

В этой главе мы попытались наиболее полно представить в виде сводных таблиц (табл. 9—16) результаты всех работ, посвященных расчетно-теоретическому определению кристаллических структур, которое проводилось с использованием метода атом-атомных потенциалов. Начало таким исследованиям было положено А. И. Китайгородским в 1961 г., когда он предложил использовать этот метод для поиска минимума энергии в кристалле. С тех пор и до 1977 г. включительно появилось около 180 работ такого рода.

ТАБЛИЦА 9

Работы Китайгородского и сотр., посвященные расчету молекулярных упаковок

Год	Вещество	Варьируемые параметры	Ссылки	Примечания
1961	Метан ^a	a	56	—
1961	Метан, адамантан	a	57	—
1964	Углеводороды (6 веществ) ^a	a, ψ	89	ΔH
1968	Бензол ^a	a, ψ	112	—
1969	Нафталин, антрацен	a, ψ	113	$a(t^\circ)$
1969	Нафталин	ψ, X	114	$v(t^\circ)$
1969	CO ₂ ^b	a	59	Q
1970	Коронен	a, ψ	91	ΔH
1971	Нафталин, антрацен, дифенил	ψ, X	115	$v, v(t^\circ)$
1971	S ₈ (ромб.), CS ₂ ^c	a, ψ	60	ΔH
1970, 1971	C(Ph) ₄ , Si(Ph) ₄ , Sn(Ph) ₄ , Pb(Ph) ₄ ^d	a, ψ, ϕ	116, 117	—
1972	N ₂ O, α -N ₂ гексаметилентетрамин ^e	a, ψ	61	$Q, \Delta H$
1972	3,6-Дифенил-8-тетразин	ψ, ϕ	118	ΔH
1972	Дифенил, дибензил	a, ψ, ϕ	92	ΔH
1972	<i>n</i> -Диэтилбензол	ψ	119	r_{ca}
1974	Нафталин ^a	—	90	ΔH , упр. пост.
1975	Аценафтен, толан, бифенил [*]	СК, a, ψ, X	120	—
1975	Бензол	ψ, X	41	A
1976	Адамантан	ψ, X	38	A , полиморф.
1976	Кумарин	a, ψ, X	121	ΔH
1976	Нафталин, антрацен	ψ, X	42	A
1976	Бинарная система аценафтен— α -нитронафталин	ψ, X, ϕ	122	—

* Использовали потенциал «6-12», в остальных случаях — «б-хр». Вновь предложенные параметры потенциалов: a — C, H, b — O, c — S, d — Si, Sn, Pb, e — N.

ТАБЛИЦА 10

Работы Вильямса и сотр., посвященные расчету молекулярных упаковок

Год	Вещество	Варьируемые параметры	Ссылки	Примечания
1966	Ароматические углеводороды (9 веществ) ^a		69	—
1966	Дибензоилметан *	ψ, X	8	рса
1967	n-Гексан, n-пентан и др. углеводороды (9 веществ) ^a	ψ, X	68	—
1968	Бензол, нафталин, фенантрен ^{a*}	ψ	123	—
1969	3,4-Дигидро-2,4,6-трифенил-s-тетразин-1,2(2H)-ил *	ψ, X	124	рса
1969	Аром. углеводороды (4 вещества) *	ψ, X, φ	50	—
1972	n,n'-Битолил	ψ, X, φ	125	q
1973	2,4,6-Трифенилвердазил *	ψ, X, φ	126	рса
1974	18 углеводородов ^a	a	76	q
1975	Бензол (2 модиф.)	a, ψ, X	100	q, полиморф.
1977	18 углеводородов ^a	ψ, X	127	q

* Использовали потенциал «d-d₀» в остальных случаях — «б-ехр».^a Вновь предложенные параметры потенциалов — C, H.

Работы Джильо и сотр., посвященные расчету молекулярных упаковок

Год	Вещество	Варьируемые параметры	Ссылки	Примечания
1967	Гексаметилбензол	ψ	128	—
1967	5-α-Андростан-3,17-дион	ψX	129	—
1968	Адамантан ^a	a, ψ	93	—
1968	S ₈ (ромб.) ^b	a	94	—
1969	(SO ₃) _n	a, φ	95	—
1969	Диметилглиоксим **	ψ	80	H-св.
1970	Этилен, дейтерир. этилен *	ψ, X, φ	130	v
1970	N ₂ , дициан, октахлорциклобутан ^c	a	96	—
1970	Дикетопиперазин **	ψ	131	H-св.
1970	Гексабромметилбензол, иодоформ ^d	a, ψ	97	—
1971	N,N'-Дициклогексилмочевина *	ψ, X, φ	132	H-св., рса
1972	N-Метилацетамид	ψ, X	133	H-св.
1972	Бромформ	СК, a, ψ, X	134	μ
1972	Комплексы дезоксихолиновой к-ты с n-динодбензолом и фенантреном	ψ, X, φ	135	рса
1973	5-α-Андростан-3,17-дион *	ψ, X	108	рса
1974	Полифторэтилен, полиэтилен *	СК, ψ, φ	136	—
1974	Кумарин *	ψ, X	137	рса
1977	Бензол, нафталин, антрацен, фенантрен ^a	a, ψ, X	138	ΔH

* Использовали потенциал «б-ехр, D», ** — «б-12», в остальных случаях x — «б-ехр».

Вновь предложенные параметры потенциалов: ^a — C, H, ^b — S, ^c — C, N, Cl, ^d — Br, I.

Наибольший вклад в данную область исследований внесен группами Китайгородского, Вильямса, Джильо, Симонетты, Шераги, Лифсона, Сарко и Цугенмайера. Работы этих групп составляют более 50% имеющегося материала и представлены в табл. 9—15. Публикации прочих авторов расположены в хронологическом порядке (табл. 16).

Из табл. 9—16 видно, что в последние годы число работ по данной тематике значительно возросло: если с 1961 до 1970 г. включительно было опубликовано около 60 статей, то за последующие годы (с 1971

ТАБЛИЦА 12

Работы Симонетты и сотр., посвященные расчету молекулярных упаковок

Год	Вещество	Варьируемые параметры	Ссылки	Примечания
1967	2-Бром-1,1-дифенилпроп-1-ен ***	φ	139	$\varphi_{\text{св}}$
1967	2-Бром-1,1-дитолилэтилен	φ	140	—
1968	Дифенил	ψ, φ	141	—
1969	<i>n,n'</i> -Битолил	ψ, φ	142	—
1971	1,1-Ди(<i>n</i> -нитрофенил)этилен *	φ	143	$q, \varphi_{\text{св}}$
1971	Полиэтилен *	a, ψ	75	$q, \varphi_{\text{св}}$
1971	11,11-Дифтор-1,6-метано [10] аннулен *	X	144	$\rho_{\text{сз}}$
1972	1,6:8,13-Бутан-1,4-дилиден [14] аннулен *	ψ	145, 146	$q, \varphi_{\text{св}}, \rho_{\text{сз}}, v$
1972	1,6:8,13-Пропан-1,3-дилиден [14] аннулен *	ψ	147	$q, \varphi_{\text{св}}, \rho_{\text{сз}}$
1973	<i>n</i> -Нитробифенил *	ψ, φ	148	$q, \varphi_{\text{св}}$
1973	Нафталин, антрацен пирен и др. (9 веществ)	ψ, X	149	v
1975	Антрацен, адамантан, дибензо-1,4-циклоокта-3,7-диен **	a	27	A, v
1975	Углеводороды, N- и O-содержащие молекулы (25 веществ)	ψ, X	150	реориент.
1976	F-Замещенные ароматические соединения (5 веществ) ^a	ψ, X	151	$\Delta H, v$

* Использовали потенциалы «6-12» и «6-ехр», ** — особый, в остальных случаях — «6-ехр», *** вид потенциала не указан.

^a Вновь предложенный параметр потенциала F.

ТАБЛИЦА 13

Работы Шераги и сотр., посвященные расчету молекулярных упаковок

Год	Вещество	Варьируемые параметры	Ссылки	Примечания
1968	Бензол ^a	a	101	$a (t^{\circ})$
1971	Поли- <i>L</i> -аланин, поли-(β -бензил- <i>L</i> -аспарат)	a, ψ, φ	103	q
1974	Аминокислоты (14 веществ) ^b	a, φ	102	q
1974	Углеводороды, карбоновые к-ты, амины, амиды (14 веществ)	a	55	q
1974	Поли[β -(<i>n</i> -хлорбензил)- <i>L</i> -аспарат]	a, ψ, X, φ	104	q, A
1975	Углеводороды, спирты, амины, лед (8 веществ) ^c	a, φ	86	q, μ, v
1975	<i>n</i> -Гексан, <i>n</i> -октан, метиламин, метанол, α -D-глюкоза *	a, φ	88	q
1975	Уксусная и муравьиная к-ты	a, φ	152	q, μ, ε

* Использовали потенциал «6-ехр» в приближении модели взаимодействия электронов и ядер, в остальных случаях — «6-12».

Вновь предложенные параметры потенциалов: ^a — C, H; ^b — C, H, N, O, S; ^c — C, H, N, O.

по 1977 гг.) их появилось более 100. Максимальное число работ относится к 1974—1975 гг. Если в первых работах рассматривались в основном кристаллы, состоящие из молекул с малым числом атомов (галогены, метан, бензол) и ограниченным числом сортов атомов (один-два), то в последующих работах круг рассматриваемых объектов существенно расширился. В настоящее время особое внимание исследователей привлекают амиды, моно- и полиаминокислоты и другие соединения, изучение которых является важным шагом на пути к расчетам более сложных биологически важных веществ, таких как полипептиды и бел-

ТАБЛИЦА 14

Работы Лифсона и сотр., посвященные расчету молекулярных упаковок

Год	Вещество	Потенциал	Варьируемые параметры	Ссылки	Примечания
1969	α -N ₂	6-12	ψ, X	153	ν
1970	α -N ₂ ^a	6-12, 6-хр	ψ, X, ϕ	154	Q, ν
1970	Алканы (13 веществ) ^b	6-12, 6-9, 6-хр	a, ψ, X, ϕ	77	$q, \Delta H, \nu$
1971	n-Гексан	6-9, 6-12, 6-хр	ψ, X	155	q, ν
1974	Бензол, дифенил, 9, 10- транс- β -ионилиден- γ - кетоновая к-та	6-12, 6-9, 6-хр	СК, a, ψ, X, ϕ	156	ν
1974	Хальконы (4 вещества)	6-хр	a, ϕ	157	—
1974	Амиды (6 веществ) ^c	6-9	a, ψ, X	105	q
1974	Амиды (9 веществ) ^c	6-9, 6-12	a	106	$q, \mu, \text{H-св.}, \Delta H$
1974	Амиды (10 веществ)	6-9, 6-12	СК, a, ψ, X	107	q
1975	Нафталин, бензол	6-хр	a, ψ, X	158	ν
1975	α -N ₂ , γ -N ₂ ^a	6-12	ψ, X, ϕ	159	$\Delta H, \nu, \nu(t^\circ)$
1975	Мочевина, формамид, адипамид	6-9, 6-12	a, ψ, X	160	$q, \text{H-св.}, \nu$
1976	Лед (гексагон.)	6-хр (модиф.)	a, ψ, X	161	q
1976	N-Метиламид, амиды, пептиды	6-9, 6-12	СК, a, ψ, X, ϕ	162	—

Вновь предположенные параметры потенциалов: a — N, b — CH, c — C, H, N, O.

ТАБЛИЦА 15

Работы Сарко, Цугенмайера и сотр., посвященные расчету молекулярных упаковок

Год	Вещество	Варьируемые параметры	Ссылки	Примечания
1972	6 моносахаридов (α - и β -глюкоза и др.) *	ψ, X	163	H-св.
1973	B-Амиллоза·H ₂ O	СК, a, ψ, X, ϕ	164	H-св., рса
1974	Целлюлоза I	СК, a, ψ, X, ϕ	165	H-св.
1974	Маннан	ψ, X, ϕ	166	—
1974	Комплекс диметилсульфоксид — амиллоза	ψ, X	167	рса
1976	Целлюлоза II	a, ψ, X, ϕ	168	H-св., рса
1976	Целлюлоза III ₁	a, ψ, ϕ	169	H-св.
1976	V-Амиллоза	ψ, X	170	H-св., рса, $\phi_{\text{св}}$
1977	Ацетат β -D-глюкона	ψ, X	171	рса, $\phi_{\text{св}}$

* Вновь предложенные параметры потенциала C, H, O. Везде использован потенциал « d - d_0 ».

ки. В то же время кроме традиционных чисто органических объектов начинается изучение и элементоорганических и неорганических веществ, к которым удастся применить метод атом-атомных потенциалов.

Расширение круга объектов естественно влечет за собой необходимость подбора соответствующих параметров потенциалов. Исследования, в которых проводилась такая работа, отмечены в примечаниях к таблицам.

Из табл. 9—16 видно, что чаще всего используются потенциалы вида «6-хр» и «6-12». В работах группы Джилио обычно фигурирует потенциал «6-хр, D». В последнее время некоторые авторы успешно применяют предложенный Вильямсом потенциал « d - d_0 ». (все эти виды потенциалов описаны в главе III). Изредка пользуются особыми потенциалами нестандартного типа.

ТАБЛИЦА 1

Вещество	Варьируемые параметры	Ссылки	Примечания
1	2	3	4
	1962		
Хлор, иод ^I	СК, <i>a</i> , ψ	172	—
	1964		
Метан	СК, <i>a</i> , ψ , φ	173	<i>q</i>
Хлор ^I	СК, <i>a</i> , ψ	174	<i>Q</i>
	1965		
Нафталин	ψ	175	μ , <i>Q</i>
	1966		
Полиэтилен	<i>a</i> , ψ	176	—
β , β -Диметиладипиновая кислота	ψ	9	—
	1967		
Хлор ^I	СК, <i>a</i> , ψ	177	<i>q</i>
Бензол ^{IV} , <i>a</i>	ψ	178	<i>v</i>
Нафталин, антрацен	ψ , <i>X</i>	179, 180, 181	<i>v</i>
	1968		
(CH ₂ O) _{<i>n</i>}	ψ	182	<i>v</i>
Хлор, фтор ^I	СК, <i>a</i> , ψ	183	<i>q</i> , <i>Q</i>
(CH ₂ O) _{<i>n</i>} ^b	<i>a</i> , ψ	184	—
Бензол ^V	<i>a</i>	185	<i>Q</i>
C ₂ N ₂ ^I	ψ , <i>X</i>	186	<i>Q</i> , <i>v</i>
	1969		
1,3,5,7-Тетраметилокта-1,3,5,7-тетраен	ψ	187	—
Этилен ^{IV}	ψ , <i>X</i>	188	<i>v</i>
Бензол	ψ	189	<i>v</i>
Бензол ^{IV}	ψ , <i>X</i>	190	<i>v</i>
Хлор ^I , ^{IV}	ψ	191	<i>q</i> , <i>v</i>
Хлор	ψ	192	—
	1970		
Бензол, дейтерир, бензол	ψ	193	<i>v</i>
α -N ₂ ^I	ψ , <i>X</i>	194	<i>q</i> , <i>v</i>
Аценафтен	ψ	63, 195	<i>v</i>
Дейтерир, антрацен	ψ , <i>X</i>	196	<i>v</i>
Нафталин	ψ , <i>X</i>	197	<i>v</i>
Муравьиная кислота ^{IV} , <i>b</i>	—	198	<i>q</i>
Антрацен	ψ , <i>X</i>	199	<i>v</i>
Полиэтилен	<i>a</i> , φ	200	—
	1971		
<i>n</i> -Дихлорбензол, <i>n</i> -дибромбензол ^{II}	ψ	201	—
Ацетилен ^{IV}	ψ	202	<i>Q</i>
Метан	СК, ψ , <i>X</i>	203	ΔH , полиморф.
α -O ₂ , β -O ₂ ^I	ψ , φ	204	<i>Q</i> , <i>v</i> (<i>t</i> ^o)
α -, γ -N ₂ , α -, γ -CO ^I , ^{IV}	СК, <i>a</i> , φ	205	<i>Q</i> , μ , <i>v</i> , полиморф.
CO ₂ ^I , ^c	ψ , <i>X</i>	206	<i>v</i> (<i>t</i> ^o)
Адамантан	<i>a</i> , ψ	207	ΔH , реориент., полиморф.
	1972		
Циклобутан	СК, <i>a</i>	208	—
Плоские молекулы	ψ , <i>X</i>	209	<i>q</i>
Иодоформ, хлороформ, бромформ	СК	210	μ , <i>rsa</i>
Дефинил	ψ , <i>X</i>	211	<i>v</i>
Транс-дихлорэтан	ψ	212	,

ТАБЛИЦА 16 (продолжение)

Вещество	Варьируемые параметры	Ссылки	Примечания
1	2	3	4
Полиэтилен ^{VI, a}	1972 a, ψ	213	—
α -Хитин ^{III}	ψ , X, φ	214	рса
Бензол, нафталин	ψ , X	215	v
Хлорзамещенные бензола (3 вещества) ^d	1973 ψ , X	216, 217	ΔH , v
Бензол, дейтерир. бензол	ψ , X	218, 219	μ , v
Трифенилфосфин	φ	220	$\varphi_{св}$
Этилен ^{VI}	СК, ψ	221	v
Гексаметиленetetрамин	ψ , φ	222	v
Аценафтилен	ψ	223	—
Бензол SO ₂	ψ	224	q
N-Метилацетамид	ψ , X	225	q, H-св
Мукондинитрил и 8 органических комплексов ^{II}	ψ	226	реориент.
Гексахлорбензол ^I	1974 a, ψ	227	q, v
Ароматические вещества (8 веществ)	ψ	228	ΔH , реориент.
Тетрафенилсилан ^I	ψ , φ	229	q, ΔH , v
Cl ₂ , Br ₂ ^{IV, VI}	ψ , X	230	v, v (t°)
H ₂ , N ₂ , O ₂ , F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ I ₂	СК, a, ψ , X	231	Q
α -O ₂ ^I	СК, ψ , X	232	—
α -N ₂ , γ -N ₂ ^e	a, ψ	233	v
Метан	СК, a, ψ	234	v
CH ₄ , CO ₂ , C ₆ H ₆ , C ₆ H ₅ NO ₂	1975 a, ψ , X	235	q, ΔH
n-Бутан	a, ψ , X	236	v
Производные пиридазина (2 вещества)	ψ	237	q, μ
Дурол	ψ , φ	238	v, ΔH
Имидазол, пиразин, мочевиная, циануровая кислота ^I	1976 ψ , X	239	v
Бифенилен	a, ψ	240	v, ΔH
Адреналин	a, ψ , X, φ	241	q, H-св, $\varphi_{св}$
Антрацен	СК, a, ψ	242	реориент.
Клатраты гидрохинона ^I	ψ , X	243	q
Гексаметилентетрамин, адамантан (α , β)	ψ	244	реориент.
α -CO ₂ ^{I, c}	ψ , X, φ	245	Q, v
Гексахлорбензол	ψ , X	246	μ , v
CO ₂ , N ₂ , C ₆ H ₆ ^{I, IV}	a, ψ	247	Q, ΔH
Метан, адамантан, 2,2-парациклофан, 3,3-парациклофан	a, ψ	248	a (t°) реориент., полиморф.
Бензол	ψ , X, φ	249	v
Гексафенилбензол, трифенилбензол, трифенилтриазин	a, φ	250	$\varphi_{св}$
Феноселеназин ^V	ψ , X, φ	251	—
n-Алканы (5 веществ)	1977 ψ , X	252	ΔH , реориент., полиморф.
Sb(Ph) ₅ , P(Ph) ₅ , As(Ph) ₅	СК, ψ , φ	253, 254	q

ТАБЛИЦА 16 (окончание)

Вещество	Варьируемые параметры	Ссылки	Примечания
1	2	3	4
M(Ph) ₅ ·1/2 C ₆ H ₁₂ (M=P, As, Sb)	1977 СК, α , ψ , X	255	q
Уксусная кислота	СК, ψ	256	q , Н-св
ТЦХМ-фенатролин ^{II}	ψ	257	реориент., рса
2-Метил-5,8-дигидрокси-1,4-наф- тахинон ^{III}	ψ , X, ϕ	258	рса
$\alpha = N_2^I$, IV, e	ψ , X	259	Q , ν , $\nu(t^\circ)$
Муравьиная кислота	ψ	260	q , Q

Примечание. Использовали потенциал: I — «6-12» II — «6-ехр, D», III — « $d = d_0$ », IV — особый, V — «6-ехр» и « $d - d_0$ », VI — «6-ехр» и «6-12», в остальных случаях — «6-ехр». Вновь предложенные параметры потенциалов: a — C, H, b — C, H, O, c — C, O, d — C, H, Cl, e — N, f — C, H, N.

О степени сложности проводившихся расчетов можно судить по графе таблиц «Варьируемые параметры». Чаще всего при поиске оптимальной упаковки считают известными (берут из экспериментальных данных) пространственную группу, число молекул в ячейке и характер позиций, занятых молекулами; иными словами, при расчете задается определенный структурный класс. Вместе с тем авторы некоторых исследований рассматривают разные структурные классы; в таких случаях в графе «Варьируемые параметры» становится сокращение СК. Кроме того, в этой графе фигурируют следующие обозначения структурных параметров, менявшихся в ходе расчета: α — параметры элементарной ячейки, ψ — эйлеровы углы, характеризующие ориентацию молекул, X — координаты центров тяжести молекул, ϕ — параметры, которые описывают конформацию молекул (чаще всего углы поворота вокруг ординарных связей).

В ранних работах число варьируемых параметров было обычно невелико. С развитием вычислительной техники характер расчетов усложнялся. Рекордными по числу варьируемых параметров можно считать работы группы Шераги, в которых меняются все перечисленные выше параметры и задано только число молекул в ячейке.

В графе «Примечания» отражены некоторые дополнительные сведения, касающиеся методики расчета или целей исследования. При этом использованы следующие обозначения: q , μ , Q — учет электростатической составляющей в монопольном, диполь-дипольном и квадруполь-квадрупольном приближениях соответственно; ϵ — учет диэлектрической постоянной при расчете электростатической составляющей; Н-св. — учет энергии водородной связи; ΔH — сопоставление результатов расчета с экспериментальным значением теплоты сублимации; упр. пост. — то же для упругих постоянных кристалла; реориент. — рассмотрение реориентации молекул в кристалле; рса — использование расчета оптимальной структуры в ходе рентгеноструктурного анализа; полиморф. — интерпретация полиморфизма; $\phi_{св}$ — сопоставление конформации молекулы в кристалле с рассчитанной конформацией свободной молекулы; $\alpha(t^\circ)$ — расчет температурной зависимости параметров решетки; A — расчет термодинамических функций; ν — расчет частот колебаний в кристалле; $\nu(t^\circ)$ — расчет температурной зависимости частот.

Отметим, что обсуждение работ, в которых проводился расчет частот внешних и внутренних молекулярных колебаний, не являлось целью

настоящего обзора. Этому вопросу посвящены специальные обзорные статьи^{26, 266}. В сводные таблицы исследования, содержащие расчет частот, включены лишь постольку, поскольку они содержат минимизацию энергии межмолекулярного взаимодействия с варьированием структурных параметров.

В большинстве работ, указанных в табл. 9—16, структурный класс рассматриваемых кристаллов взят из рентгеноструктурных исследований, т. е. задача определения оптимальной упаковки решается для заданного структурного класса. Однако в некоторых работах задача ставится более широко и структурный класс варьируется. Остановимся на некоторых исследованиях, в которых сопоставлялись упаковки, относящиеся к разным структурным классам.

Авторы работ^{253, 254} стремились объяснить относительную выгодность квадратно-пирамидальной координации сурьмы в $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (структурный класс $P\bar{1}$, $Z=2(1)$) по сравнению с тригонально-бипирамидальной координацией, которая реализуется в $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ и $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (структурный класс Cs , $Z=4(1)$). Для каждого из трех соединений была проведена минимизация потенциальной энергии кристаллической структуры как с координационным полиэдром в виде тетрагональной пирамиды в классе $P\bar{1}$, $Z=2(1)$, так и с тригонально-бипирамидальным строением молекулы в классе Cs , $Z=4(1)$. Расчет привел к хорошему согласию с экспериментом, но лишь при учете электростатической составляющей.

В работе¹²⁰ авторы стремились на примере аценафтена (структурный класс $Pcm2_1$, $Z=4(m, m)$), бифенилена ($P2_1/a$, $Z=6(1, \bar{1})$) и толана ($P2_1/a$, $Z=4(1, \bar{1})$) объяснить возникновение квазигетеромолекулярных кристаллических структур, в которых одинаковые молекулы занимают более чем одну систему эквивалентных позиций. С этой целью был проведен расчет оптимальной упаковки молекул аценафтена в структурном классе $P2_1/a$, $Z=4(1)$ и бифенилена и толана в структурном классе $P2_1/a$, $Z=2(\bar{1})$, т. е. были рассмотрены обычные способы упаковки, в которых все молекулы симметрически эквивалентны. Но только в случае аценафтена потенциальная энергия реальной структуры оказалась меньше, чем энергия гипотетической упаковки. Для бифенилена и толана энергии реальной и гипотетической упаковок оказались практически одинаковыми.

Задача работы²⁵⁶ состояла в том, чтобы объяснить специфическое поведение уксусной кислоты при кристаллизации. В отличие от большинства других карбоновых кислот уксусная кислота дает структуру (структурный класс $Pna2_1$, $Z=4(1)$), в которой молекулы объединены водородными связями не в димеры, а в бесконечные цепи. В качестве наиболее вероятной альтернативы по отношению к реально существующей структуре авторы рассмотрели структуру уксусной кислоты, построенную аналогично фторуксусной кислоте ($P2_1/c$, $Z=4(1)$). Минимизация потенциальной энергии в рамках этого структурного класса привела к двум близким по глубине минимумам. Энергия соответствующих упаковок оказалась практически равна энергии реальной структуры. Таким образом, в работе²⁵⁶ не удалось сделать определенных выводов о причинах аномального строения кристаллов уксусной кислоты. Авторы исследования²⁵⁶ (как и авторы описанной выше работы¹²⁰) справедливо отмечают, что окончательный ответ на подобные вопросы может дать только расчет свободной энергии. Весьма вероятно, что неудача работ^{172, 174, 177, 183}, посвященных интерпретации кристаллической структуры хлора, также обусловлена тем, что вместо свободной энергии минимизации подвергалась потенциальная энергия структуры.

Рассмотрим более подробно некоторые конкретные приложения расчетов энергии молекулярной упаковки, отмеченные в табл. 9—16 в графе «Примечания».

1. Сравнение конформации свободной молекулы и конформации молекулы в кристалле

Если в молекуле присутствуют атомные группировки, способные вращаться вокруг ординарных связей, то при вхождении такой молекулы в кристалл кристаллическое поле может оказать существенное влияние на ее конформацию. Этот эффект давно замечен при сопоставлении результатов рентгеноструктурного анализа с данными методов, характеризующих геометрию «свободных» молекул, — электронографии паров и микроволновых спектров.

Минимизация энергии невалентных взаимодействий в атом-атомном приближении позволяет успешно интерпретировать и предсказать действие кристаллического поля на молекулярную конформацию. Классическими работами такого рода явились расчеты, выполненные разными авторами^{92, 141, 125} для молекул дифенила в кристалле и в газе. В полном согласии с экспериментом расчеты привели к плоскому строению молекулы в кристалле и к неплоской конформации (угол между фенильными кольцами от 30° до 42° у разных авторов) в свободном состоянии.

В одной из последних работ данного типа²⁵⁰ для гексафенилбензола, 1,3,5-трифенилбензола и 1,3,5-трифенилтриамина рассчитана зависимость энергии свободной молекулы и энергии кристаллической структуры от углов поворота фенильных колец вокруг ординарных связей. Расчет показал, что изолированным молекулам свойственна более высокая симметрия и что при вхождении в кристалл несколько меняются (не более чем на 10°) углы поворота фенильных циклов.

Иногда расчет конформации молекулы в кристалле может быть использован для установления расположения атомов или атомных группировок, которые определяются недостаточно точно в ходе рентгеноструктурного анализа. Примером такого рода является установление координат атомов водорода в метильных группах^{162, 267}.

2. Использование расчетов оптимальной упаковки в рентгеноструктурном анализе

Обычно в таких работах исходную модель молекулы задают, пользуясь стандартными значениями длин связей и валентных углов, а если этого недостаточно, то прибегают к конформационному анализу. Данные о структурном классе и параметрах элементарной ячейки берут из рентгеновского эксперимента. Затем находят расположение молекул внутри ячейки, отвечающее минимуму энергии. Если таких расположений оказывается несколько, то для каждого из них вычисляют значения *R*-фактора, а затем структура с наиболее низким *R*-фактором уточняется обычным для рентгеноструктурного анализа путем. Такой метод использован, например, Вильямсом для расшифровки структур органических соединений с азотсодержащими гетероциклами^{124, 126}. Симонетта и сотр.^{145—147}, рассчитав предварительно конформацию молекул нескольких производных аннулена, нашли затем их упаковку в кристалле и уточнили до $R \approx 5\text{--}8\%$. Аналогичным путем Джильо и сотр. расшифровали структуры *N,N'*-дициклогексилмочевины¹³², 5 α -андростан-3,17-диона¹⁰⁸, кумарина¹³⁷ и других соединений. Вторую из названных структур не удалось определить с помощью обычных методов рентгеноструктурного анализа.

Поиск оптимальной упаковки как средство определения структуры имеет особое значение в случае полимеров. Как известно, полимеры обычно не образуют достаточно совершенных кристаллов, которые могли бы послужить объектами для рентгеноструктурного анализа. Минимизация энергии кристаллической структуры позволяет найти модель строения полимера, которая затем уточняется или проверяется по рентгенографическим данным.

Яркий пример такой расшифровки полимерных кристаллических структур дают работы Сарко, Цугенмайера и др. (табл. 15), посвященные установлению кристаллической структуры углеводов и полисахаридов. В этих работах использовался описанный выше потенциал « $d-d_0$ », параметры которого были подобраны на шести модельных моносахаридах¹⁶³. С помощью этого потенциала учитывались не только обычные межмолекулярные взаимодействия, но и Н-связь. При исследовании структуры маннана¹⁶⁶ рассмотрена упаковка двух моделей цепи. Эти модели дали очень близкие по энергии укладки, и только привлечение данных ИК-спектров позволило выбрать одну из них в качестве наиболее вероятной.

Только применение расчета упаковки позволило установить структуру различных модификаций такого важного объекта как целлюлоза. Первый этап этих исследований представляет собой конформационный анализ свободной молекулы. Для наиболее вероятных конформаций с привлечением экспериментальных данных о пространственной группе и параметрах элементарной ячейки было построено 185 начальных моделей. Минимизация энергии привела к 24 практически одинаково выгодным вариантам структуры, из которых были отобраны упаковки с наибольшим числом водородных связей. Дальнейшее уточнение моделей проводилось на основе экспериментальных значений структурных амплитуд. Было показано, что целлюлоза I построена из параллельно расположенных цепей и имеет триклинную (а не моноклинную, как считалось ранее) ячейку; R -фактор этой структуры составил 29%. Модификация, называемая целлюлоза II, была уточнена до $R=15,1\%$; она состоит из антипараллельных цепей и содержит большее число водородных связей, что и объясняет ее относительную устойчивость. Для модификации III, величина R -фактора составила 20,3%; здесь наложение цепей, как и для модификации I, параллельное. Таким образом, полученные данные позволили охарактеризовать картину полиморфных превращений в целлюлозе.

3. Расчет термодинамических функций и интерпретация полиморфизма

В главе II были описаны способы поиска оптимальной упаковки путем минимизации свободной энергии. Задача вычисления термодинамических функций нередко фигурирует в рассматриваемых работах и в других аспектах — безотносительно к расчету оптимальной структуры. В ряде работ термодинамические величины вычисляются через посредство функций распределения частот. Так, в работе¹⁹⁰ для кристаллического бензола найдена энергия нулевых колебаний и теплоемкость в интервале 60—220 К; в работе⁷⁷ на основе расчета оптимальной кристаллической структуры, частот колебаний и молекулярной конформации в газовой и кристаллической фазах вычислена теплота сублимации при 0 К.

В исследованиях^{35, 36} термодинамические функции вычислялись через конфигурационный интеграл на основе ячеечной модели. Таким образом, для кристаллов нафталина, бензола и антрацена рассчитаны

значения свободной энергии, теплоемкости и энтропии при разных температурах.

Одно из наиболее важных и интересных применений расчетов термодинамических величин связано с объяснением и предсказанием полиморфизма молекулярных кристаллов. Самый простой способ интерпретации полиморфизма состоит в обнаружении близких по глубине минимумов на поверхности потенциальной энергии. Попытки объяснить и предсказать полиморфизм таким способом предпринимались неоднократно^{207, 224} и в ряде случаев привели к успеху. Тем не менее этот метод нельзя считать универсальным, поскольку на потенциальной поверхности обычно обнаруживается много близких по глубине минимумов и во все не обязательно каждый из них отвечает реально существующей модификации.

Строгая интерпретация полиморфизма требует вычисления свободной энергии. Такие вычисления были проведены Перциным и Китайгородским^{37, 38}. Используя метод атом-атомных потенциалов и ячеечную модель, эти авторы рассчитали энтропию и свободную энергию бензола и адамантана как функцию температуры и давления. В каждой точке свободная энергия подвергалась минимизации по структурным параметрам. Расчет проводился для каждой из двух модификаций вещества (структурные классы считались известными); пересечение двух кривых свободной энергии, которые при этом получались, соответствовало полиморфному превращению. В итоге удалось в хорошем согласии с опытом предсказать температуру фазового перехода адамантана. В случае бензола точка пересечения изотерм попала в область отрицательных давлений. Авторы это объясняют тем, что изменение энергии при изменении давления невелико и сравнимо с ошибкой расчета. Важно, однако, что и в данном случае удалось воспроизвести хотя бы качественную картину полиморфного превращения при изменении давления.

4. Реориентация молекул и ориентационная неупорядоченность

Симметрия или псевдосимметрия, присущая некоторым молекулам, нередко приводит к тому, что поверхность потенциальной энергии кристалла имеет одинаковые или близкие по глубине минимумы, которые соответствуют разным значениям эйлеровых углов. Если барьеры, разделяющие такие минимумы, невысоки, то в кристаллах происходит реориентация — скачкообразный поворот молекул при неизменном или почти неизменном положении центра тяжести. Если же высота барьера значительна, а положение молекул до и после изменения ориентации различимы, то при подходящей форме молекул может возникнуть ориентационная неупорядоченность.

Возможность экспериментального обнаружения реориентации дают спектры ЯМР; они позволяют также определить высоту барьера. Об ориентационной неупорядоченности судят на основании данных рентгеноструктурного анализа. Следует, однако, отметить, что динамическую реориентацию и статическую ориентационную неупорядоченность практически невозможно различить рентгенографически. Поэтому указания на ориентационную неупорядоченность, содержащиеся в рентгеноструктурных работах, нужно считать условными.

Устранить эту неопределенность часто позволяет вычисление барьера реориентации. Для плоских молекул простейший способ приближенного расчета барьера состоит в следующем. Рассматриваемая молекула поворачивается вокруг оси, проходящей через центр масс и перпендикулярной к плоскости молекулы. Прочие молекулы считаются жестко

фиксированными в тех положениях, которые дает рентгеноструктурный анализ. Кривая зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия от угла поворота исходной молекулы позволяет найти наиболее выгодные ориентации и барьеры переходов.

Конкретные расчеты такого типа проведены для бензола⁶⁷, для полициклических ароматических молекул (нафталин, коронен, пирен и др.)²²⁸, для группы плоских молекул, включающей производные бензола и нафталина, некоторые гетероциклы¹⁵⁰. Авторы работы¹⁵⁰ выделяют: 1) кристаллы, в которых реориентация осуществляется легко (бензол, гексаметилбензол, тиофен), 2) кристаллы, в которых реориентация затруднена (гексахлорбензол), 3) кристаллы, в которых реориентация невозможна (2-бромнафталин). Такое деление правильно отражает качественную картину, полученную из спектров ЯМР. Вместе с тем не все значения барьеров реориентации хорошо согласуются с опытными данными.

Аналогичные вычисления проводились и для органических молекулярных комплексов^{223, 257}. К сожалению, при этом не была учтена электростатическая составляющая, которая в данном случае может играть существенную роль.

Расчет показал²²⁸, что в комплексах ТЦЭ — нафталин и ТЦЭ — *n*-циклофан (ТЦЭ — тетрацианэтилен) существует два близких по энергии положения молекулы ТЦЭ, отличающихся поворотом молекулы в собственной плоскости на 90°; барьер между такими двумя положениями практически непреодолим. Это свидетельствует о возможности существования в данных комплексах ориентационной неупорядоченности. Такой вывод хорошо согласуется с рентгеноструктурными данными для комплекса ТЦЭ — *n*-циклофан²⁶⁸, в кристаллах которого 25% молекул занимают одну из возможных позиций, а 75% — вторую. Вместе с тем в случае комплекса ТЦЭ — нафталин рентгенографический эксперимент не дает указаний на ориентационную неупорядоченность²⁶⁹.

Кривая энергии, соответствующая повороту молекулы нафталина (в собственной плоскости), для комплексов нафталин — ТЦЭ и нафталин — ТЦБ (ТЦБ — тетрацианобензол) имеет два минимума, отстоящих на угол ~35° и разделенных барьером, высота которого (~3 ккал/моль) существенно ниже, чем в случае молекулы ТЦЭ. Авторы рентгеноструктурных исследований^{269–271} указывают на присутствие в этих кристаллах неупорядоченности, которая в точности отвечает расчетным данным, но сравнительно низкое значение барьера, по-видимому, не позволяет исключить реориентационное движение.

На кривых зависимости энергии от угла поворота молекул антрацена в его комплексах с ТЦБ и тетрацианохинодимером присутствует лишь один минимум; он, однако, весьма широк, и молекулы могут совершать значительные либрационные колебания в собственной плоскости. Последнее согласуется с рентгеноструктурными данными.

В работе²⁴⁴ проведено вычисление барьеров реориентации в кристаллах адамантана (α - и β -модификации) и гексаметилентетрамина. В этом случае расчет осложнен отсутствием в молекулах направления, играющего роль оси вращения. Авторы рассматривали два возможных направления осей вращения (совпадающие с двойной и тройной осями симметрии молекулы) и два возможных положения молекул, окружающих исходную. Установлено, что барьер реориентации молекул в β -модификации выше, чем в высокотемпературной α -модификации. Вращение молекул в кристаллах гексаметилентетрамина сильно затруднено межмолекулярными водородными связями.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Mason, Perspectives in Structural Chemistry, v. 3, ed. J. D. Dunitz, J. A. Ibers, Wiley and Sons, N. Y., 1970, p. 58.
2. A. I. Kitaigorodsky, K. V. Mirskaya, Mat. Res. Bull., 7, 1271 (1972).
3. M. Simonetta, Acc. Chem. Res., 7, 345 (1974).
4. H. A. Scheraga, Peptides, Polypeptides and Proteins, Proc. Symp., Israel, 1974, N. Y., 1974, p. 47.
5. А. И. Китайгородский, Успехи физ. наук, 127, 391 (1979).
6. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, М., 1955.
7. D. E. Williams, Science, 147, 605 (1965).
8. D. E. Williams, Acta Crystallogr., 21, 340 (1966).
9. G. Avitabile, P. Corradini, P. Ganis, E. Martuscelli, Ricerca Scient., 36, 681 (1966).
10. И. М. Гельфанд, Е. Б. Вул, С. Л. Гинзбург, Ю. Г. Федоров, Метод оврагов в задачах рентгеноструктурного анализа, «Наука», М., 1966.
11. С. Л. Гинзбург, М. Г. Нейгауз, Ж. структ. химии, 10, 877 (1969).
12. А. И. Китайгородский, Кристаллография, 2, 456 (1957).
13. А. И. Китайгородский, Там же, 2, 646 (1957).
14. E. Segerman, Acta Crystallogr., 19, 789 (1965).
15. П. М. Зоркий, М. А. Порай-Кошиц, Кристаллография, 6, 655 (1961).
16. П. М. Зоркий, М. А. Порай-Кошиц, Там же, 12, 989 (1967).
17. П. М. Зоркий, М. А. Порай-Кошиц, в сб. Современные проблемы физической химии, т. 1, Изд-во МГУ, 1968, стр. 98.
18. П. М. Зоркий, М. А. Порай-Кошиц, Л. М. Презман, Г. П. Муравьева, Ж. структ. химии, 10, 633 (1969).
19. Л. М. Презман, П. М. Зоркий, Там же, 12, 1044 (1971).
20. П. М. Зоркий, М. А. Порай-Кошиц, В. С. Псалидас, Ж. структ. химии, 7, 577 (1966).
21. П. М. Зоркий, М. А. Порай-Кошиц, С. Н. Свешникова, Там же, 7, 752 (1966).
22. Ю. В. Зефиоров, П. М. Зоркий, Там же, 15, 118 (1974).
23. Ю. В. Зефиоров, П. М. Зоркий, Там же, 17, 745 (1976).
24. М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, М., ИЛ, 1958.
25. А. И. Китайгородский, Кристаллография, 7, 195 (1962).
26. Н. Н. Афонина, П. М. Зоркий, Итоги науки и техники, серия Кристаллохимия, Изд. ВИНТИ АН СССР, М., 1974, стр. 149.
27. G. Filippini, C. M. Graessli, M. Simonetta, Chem. Phys. Letters, 35, 17 (1975).
28. И. З. Фишер, Статистическая теория жидкостей, Физматгиз, М., 1961.
29. M. L. Klein, R. D. Murphy, Phys. Rev., 6, 2433 (1972).
30. T. G. Gibbons, M. L. Klein, R. D. Murphy, Chem. Phys. Letters, 18, 325 (1973).
31. M. L. Klein, R. D. Murphy, Там же, 29, 463 (1974).
32. T. G. Gibbons, M. L. Klein, J. Chem. Phys., 60, 112 (1974).
33. J. A. Barker, Lattice Theories of Liquid State, Pergamon Press, Oxford — London — New York — Paris, 1963.
34. A. C. Holt, W. G. Hoover, S. G. Gray, D. R. Shortle, Phys. (Utr.), 49, 61 (1970).
35. A. J. Pertsin, V. V. Nauchitel, A. I. Kitaigorodsky, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 31, 205 (1975).
36. А. И. Перцин, А. И. Китайгородский, Кристаллография, 21, 587 (1976).
37. А. И. Перцин, А. И. Китайгородский, Тезисы докл. III Симп. «Межмолекулярное взаимодействие и конформации молекул», Пушкино, 1976, стр. 17.
38. A. J. Pertsin, A. I. Kitaigorodsky, Molecular Phys., 32, 1781 (1976).
39. П. М. Зоркий, Кристаллография, 13, 26 (1968).
40. П. М. Зоркий, В. К. Бельский, в сб. Современные проблемы физической химии, т. 4, Изд-во МГУ, 1970, стр. 379.
41. П. М. Зоркий, В. Е. Бельский, Ж. структ. химии, 13, 305 (1972).
42. В. К. Бельский, А. В. Дзябченко, Там же, 16, 437 (1975).
43. T. L. Hill, J. Chem. Phys., 14, 465 (1946).
44. T. L. Hill, Там же, 16, 399 (1948).
45. D. H. Barton, J. Chem. Soc., 1948, 340.
46. В. Г. Дашевский, Конформации органических молекул, «Химия», М., 1974.
47. J. E. Leonard-Jones, Proc. Roy. Soc., A106, 441, 463, 709 (1924).
48. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, М., ИЛ, 1961.
49. J. L. De Coen, G. Elefante, A. M. Liquori, A. Damiani, Nature, 216, 910 (1967).
50. D. E. Williams, Acta Cryst., A25, 464 (1969).
51. F. London, Z. Phys. Chem., B11, 222, 236 (1930).
52. J. Slater, J. Kirkwood, Phys. Rev., 37, 682 (1931).
53. В. И. Полтев, Б. И. Сухоруков, Ж. структ. химии, 9, 298 (1968).
54. R. A. Scott, H. A. Scheraga, J. Chem. Phys., 42, 2209 (1965).

55. F. A. Momany, L. M. Carruthers, R. F. McGuire, H. A. Scheraga, J. Phys. Chem., 78, 1595 (1974).
56. А. И. Китайгородский, ДАН СССР, 137, 116 (1961).
57. А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, Кристаллография, 6, 507 (1961).
58. А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, А. Б. Товбис, Там же, 13, 255 (1968).
59. А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, В. В. Научитель, Там же, 14, 900 (1969).
60. В. В. Научитель, К. В. Мирская, Там же, 16, 1025 (1971).
61. К. В. Мирская, В. В. Научитель, Там же, 17, 73 (1972).
62. J. B. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc., 83, 4537 (1961).
63. В. Г. Дашевский, Ю. Т. Стручков, Э. А. Акопян, Ж. структ. химии, 7, 594 (1966).
64. H. L. Kramer, D. R. Herschbach, J. Chem. Phys., 53, 2792 (1970).
65. P. T. Sicora, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 3, 1457 (1970).
66. K. V. Mirskaya, Tetrahedron, 29, 679 (1973).
67. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», М., 1971.
68. D. E. Williams, J. Chem. Phys., 47, 4680 (1967).
69. D. E. Williams, Там же, 45, 3770 (1966).
70. И. А. Ильичева, В. И. Полтев, Ж. структ. химии, 16, 375 (1975).
71. H. De Voe, I. Tinoco, J. Molec. Biol., 4, 500 (1962).
72. Ю. В. Зефилов, П. М. Зоркий, С. Г. Лазарева, Ж. физ. химии, 45, 460 (1971).
73. П. М. Зоркий, С. Г. Лазарева, Ю. В. Зефилов, Кристаллография, 15, 698 (1970).
74. G. Del Re, J. Chem. Soc., 1958, 4031.
75. G. Morosi, M. Simonetta, Chem. Phys. Letters, 8, 358 (1971).
76. D. E. Williams, Acta Crystallogr., A30, 71 (1974).
77. A. Warshel, S. Lifson, J. Chem. Phys., 53, 582 (1970).
78. В. И. Полтев, Тезисы докл. I Всесоюз. совещ. по органической кристаллохимии, Рига, 1975, стр. 107.
79. D. Poland, H. A. Scheraga, Biochemistry, 6, 3791 (1967).
80. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 9, 398 (1941).
81. E. Giglio, Nature, 222, 339 (1969).
82. E. R. Lippincott, R. Shroeder, J. Chem. Phys., 23, 1099 (1955).
83. R. Shroeder, E. R. Lippincott, J. Phys. Chem., 6, 921 (1957).
84. Е. М. Попов, В. Г. Дашевский, Г. М. Липкинд, С. Ф. Архипова, Молек. биология, 2, 612 (1968).
85. Н. Н. Афонина, Л. Н. Кулешова, П. М. Зоркий, Вестн. МГУ, деп. № 1372—78 (1978).
86. L. L. Shipman, A. W. Burgess, H. A. Scheraga, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 72, 534 (1975).
87. A. W. Burgess, L. L. Shipman, R. A. Nemenoff, H. A. Scheraga, J. Am. Chem. Soc., 98, 23 (1976).
88. A. W. Burgess, L. L. Shipman, H. A. Scheraga, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 72, 854 (1975).
89. А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, Кристаллография, 9, 174 (1964).
90. K. V. Mirskaya, I. E. Kozlova, V. F. Berezniitskaya, Phys. Stat. Sol., 62, 291 (1974).
91. А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, В. Ф. Березницкая, Кристаллография, 15, 405 (1970).
92. В. Ф. Березницкая, А. И. Китайгородский, В. М. Кожин, И. Е. Козлова, К. В. Мирская, Ж. физ. химии, 46, 2492 (1972).
93. A. M. Liquori, E. Giglio, L. Mazzarella, Nuovo Cimento, 55B, 476 (1968).
94. E. Giglio, A. M. Liquori, L. Mazzarella, Там же, 56B, 57 (1968).
95. E. Giglio, A. M. Liquori, L. Mazzarella, Там же, Ser. I, 1, 135 (1969).
96. A. Di Nola, E. Giglio, Acta Crystallogr., A26, 144 (1970).
97. E. Giglio, Z. Kristallogr., 131, 385 (1970).
98. A. D. Crowell, J. Chem. Phys., 29, 44 (1958).
99. D. E. Williams, Там же, 43, 4424 (1965).
100. D. Hall, D. E. Williams, Acta Crystallogr., A31, 56 (1975).
101. F. A. Momany, G. Vandercooi, H. A. Scheraga, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 61, 429 (1968).
102. F. A. Momany, L. M. Carruthers, H. A. Scheraga, J. Phys. Chem., 78, 1621 (1974).
103. R. F. McGuire, G. Vandercooi, F. A. Momany, R. T. Ingwall, G. M. Crippen, N. Lotan, R. W. Tuttle, K. L. Kashuba, H. A. Scheraga, Macromolecules, 4, 112 (1971).
104. Yi-Chang Fu, R. F. McGuire, H. A. Scheraga, Там же, 7, 468 (1974).
105. A. T. Hagler, S. Lifson, Acta Crystallogr., B30, 1336 (1974).
106. A. T. Hagler, E. Huler, S. Lifson, J. Am. Chem. Soc., 96, 5319 (1974).
107. A. T. Hagler, S. Lifson, Там же, 96, 5327 (1974).
108. V. M. Coiro, E. Giglio, A. Lucano, R. Puliti, Acta crystallogr., B29, 1404 (1973).
109. H. A. Scheraga, Adv. Phys. Org. Chem., 6, 103 (1968).
110. D. A. Brant, W. G. Miller, P. J. Flory, J. Mol. Biol., 23, 47 (1967).
111. S. Lifson, A. Warshel, J. Chem. Phys., 49, 5116 (1968).

112. А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, А. Б. Товбис, Кристаллография, 13, 225 (1968).
113. К. В. Мирская, И. Е. Козлова, Там же, 14, 412 (1969).
114. А. И. Китайгородский, Э. И. Мухтаров, Там же, 14, 784 (1969).
115. А. И. Китайгородский, Э. И. Мухтаров, Оптика и спектроскопия, 31, 706 (1971).
116. N. A. Ahmed, A. I. Kitaigorodsky, K. V. Mirskaya, Acta Crystallogr., B27, 867 (1971).
117. Н. А. Ахмед, Г. Г. Александров, Ж. структ. химии, 11, 891 (1970).
118. N. A. Ahmed, A. I. Kitaigorodsky, Там же, B28, 738 (1972).
119. N. A. Ahmed, A. I. Kitaigorodsky, M. I. Sirota, Там же, B28, 2875 (1972).
120. А. И. Китайгородский, А. И. Перцин, И. Е. Козлова, Кристаллография, 20, 1035 (1975).
121. А. И. Китайгородский, Р. М. Мясникова, И. Е. Козлова, А. И. Перцин, Там же, 21, 511 (1976).
122. Р. М. Мясникова, И. Е. Козлова, А. И. Перцин, Л. Г. Радченко, Там же, 21, 964 (1976).
123. D. E. Williams, Science, 159, 645 (1968).
124. D. E. Williams, J. Am. Chem. Soc., 91, 1243 (1969).
125. D. E. Williams, Acta Crystallogr., A28, 629 (1972).
126. D. E. Williams, Там же, B29, 96 (1973).
127. T. L. Starr, D. E. Williams, Там же, A133, 771 (1977).
128. E. Giglio, A. M. Liquori, Там же, 22, 437 (1967).
129. A. Damiani, E. Giglio, A. M. Liquori, L. Mazzarella, Nature, 215, 1167 (1967).
130. G. Taddei, E. Giglio, J. Chem. Phys., 53, 2768 (1970).
131. P. Giacomello, E. Giglio, Acta Crystallogr., A26, 324 (1970).
132. V. M. Coiro, P. Giacomello, E. Giglio, Там же, B27, 2112 (1971).
133. M. Dentini, P. De Santis, S. Morosetti, P. Piantonida, Z. Kristallogr., 136, 305 (1972).
134. V. M. Coiro, E. Giglio, C. Quagliata, Acta Crystallogr., B29, 3601 (1972).
135. S. C. De Sanctis, E. Giglio, V. Pavel, C. Quagliata, Там же, B28, 3656 (1972).
136. L. D. Hario, E. Giglio, Там же, B30, 372 (1974).
137. E. Gavuzzo, E. Mazza, E. Giglio, Там же, B30, 1351 (1974).
138. G. Taddei, R. Righini, P. Manzelli, Там же, A33, 626 (1977).
139. G. L. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli, M. Simonetta, Theor. chim. acta, 8, 228 (1967).
140. G. L. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli, M. Simonetta, Acta Crystallogr., 22, 228 (1967).
141. G. L. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli, M. Simonetta, Mol. Phys., 15, 339 (1968).
142. G. L. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli, M. Simonetta, Acta Crystallogr., B25, 1741 (1969).
143. G. L. Casalone, M. Simonetta, J. Chem. Soc., B, 1971, 1180.
144. C. M. Gramaccioli, M. Simonetta, Acta Crystallogr., B27, 2231 (1971).
145. C. M. Gramaccioli, A. Mugnoli, M. Simonetta, Chem. Commun., 1971, 973.
146. C. M. Gramaccioli, A. Mugnoli, T. Pilati, M. Raimondi, M. Simonetta, Acta Crystallogr., B28, 2365 (1972).
147. A. Gavezzotti, A. Mugnoli, M. Raimondi, M. Simonetta, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1972, 425.
148. G. Casalone, A. Gavezzotti, M. Simonetta, Там же, 1973, 342.
149. G. Filippini, C. M. Gramaccioli, M. Simonetta, G. B. Suffritti, J. Chem. Phys., 59, 5088 (1973).
150. A. Gavezzotti, M. Simonetta, Acta Crystallogr., A31, 645 (1975).
151. G. Filippini, C. M. Gramaccioli, M. Simonetta, C. B. Suffritti, O. Sala, Chem. Phys. Letters, 39, 14 (1976).
152. F. A. Momany, Environment Effects on Molecular Structure and Properties. Proc. VIII Symp., Jerusalem, 1975. Dordrecht — Boston, 1976, p. 437.
153. O. Schepp, A. Ron, Disc. Faraday Soc., 26, 1353 (1969).
154. T. S. Kuan, A. Warshel, O. Schepp, J. Chem. Phys., 52, 3012 (1970).
155. A. Warshel, Там же, 54, 5324 (1971).
156. E. Huler, A. Warshel, Acta Crystallogr., B30, 1822 (1974).
157. A. Warshel, E. Huler, D. Rabinovich, Z. Shakkia, J. Mol. Struct., 23, 175 (1974).
158. E. Huler, A. Warshel, Chem. Phys., 8, 239 (1975).
159. E. Huler, A. Zunger, Phys. Rev. B: Solid State, 12, 5878 (1975).
160. E. Huler, Chem. Phys. Letters, 33, 566 (1975).
161. E. Huler, A. Zunger, J. Chem. Phys., 13, 433 (1976).
162. A. T. Hagler, L. Leiserowitz, M. Tuval, J. Am. Chem. Soc., 98, 4600 (1976).
163. P. Zugenmaier, A. Sarko, Acta Crystallogr., B28, 3158 (1972).
164. P. Zugenmaier, A. Sarko, Biopolymers, 12, 435 (1973).
165. A. Sarko, R. Muggli, Macromolecules, 7, 486 (1974).
166. P. Zugenmaier, Biopolymers, 13, 1127 (1974).

167. N. T. Winter, A. Sarko, Там же, 13, 1461 (1974).
168. A. Sarko, J. Southwick, *Macromolecules*, 9, 851 (1976).
169. A. Sarko, J. Southwick, Там же, 9, 957 (1976).
170. T. L. Bluhm, A. Sarko, *Biopolymers*, 16, 2067 (1977).
171. P. Zugenmaier, A. Sarko, Там же, 15, 2121 (1976).
172. K. Jamasaki, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 1262 (1962).
173. S. Kimel, A. Ron, D. F. Horning, *J. Chem. Phys.*, 40, 3351 (1964).
174. S. C. Nyburg, Там же, 40, 2493 (1964).
175. D. P. Craig, R. Mason, P. Pauling, D. P. Santry, *Proc. Roy. Soc.*, A286, 98 (1965).
176. A. Adajima, T. Maeda, *J. Polymer Sci., C-15*, 55 (1966).
177. J. H. Hiller, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 46, 3881 (1967).
178. I. Harada, T. Simanouchi, Там же, 46, 2708 (1967).
179. G. S. Pawley, *Phys. Status Solidi*, 20, 347 (1967).
180. P. Weulersse, *Compt. rend.*, B264, 327 (1976).
181. P. Weulersse, Там же, B268, 1440 (1969).
182. В. З. Компаниец, Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопан, *Ж. структ. химии*, 9, 322 (1968).
183. S. C. Nyburg, *J. Chem. Phys.*, 48, 4890 (1968).
184. C. Corradini, G. Avitabile, *Europ. Polymer J.*, 4, 385 (1968).
185. A. I. Rae, R. Mason, *Proc. Roy. Soc.*, A304, 487 (1968).
186. P. M. Richardson, E. R. Nixon, *J. Chem. Phys.*, 49, 4276 (1968).
187. G. Avitabile, P. Ganis, V. Petraccone, Там же, 73, 2378 (1969).
188. M. Brith, A. Ron, Там же, 50, 3053 (1969).
189. D. A. Oliver, S. H. Walmsley, *Mol. Phys.*, 17, 617 (1969).
190. M. Nakamura, T. Miyazawa, *J. Chem. Phys.*, 51, 3146 (1969).
191. M. Suzuki, T. Yokoyama, M. Ito, Там же, 50, 3392 (1969).
192. R. Weyland, O. Dideberg, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liege*, 38, 533 (1969).
193. E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 52, 4701 (1970).
194. M. C. Donkersloot, S. H. Walmsley, *Mol. Phys.*, 19, 183 (1970).
195. T. Luty, J. A. Janik, A. Bajorek, J. Matkaniec, J. Domoslawsky, J. M. Janik, [Rept] *Inst. fiz. jadr. Krakwie*, 1970, № 724.
196. U. A. Lutz, W. Halg, *Solid State Commun.*, 8, 165 (1970).
197. G. S. Pawley, S. J. Cyryn, *J. Chem. Phys.*, 52, 4073 (1970).
198. W. P. Miniccozzi, M. T. Stroot, *J. Compt. Phys.*, 6, 95 (1970).
199. P. Weulersse, *Acta Crystallogr.*, A26, 628 (1970).
200. G. Wobster, S. Blasenbrey, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 241, 985 (1970).
201. G. Bandoli, D. A. Clemente, U. Croatto, C. Panatoni, *Gazz. chim. ital.*, 101, 99 (1971).
202. M. Hashimoto, M. Hashimoto, T. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 649 (1971).
203. M. Hashimoto, M. Hashimoto, Там же, 44, 2272 (1971).
204. J. C. Laufer, C. E. Leroy, *J. Chem. Phys.*, 55, 993 (1971).
205. J. C. Raich, R. L. Mills, Там же, 55, 1811 (1971).
206. M. Suzuki, O. Schnepf, Там же, 55, 5349 (1971).
207. P.-J. Wu, L. Hsu, D. A. Dows, Там же, 54, 2714 (1971).
208. E. Castellucci, M. G. Mugliorini, P. Manzelli, *Acta Crystallogr.*, A28, 432 (1972).
209. F. Cser, *Hungarian Diffraction Conference, Abstracts of Contributed Papers* 6. Siófok, Hungary, 1972.
210. T. Kawaguchi, K. Takashina, T. Tanaka, T. Wotanabé, *Acta Crystallogr.*, B28, 967 (1972).
211. T. Luty, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 17, 327 (1972).
212. P. Mancelli, G. Taddei, *Chem. Phys. Letters*, 13, 132 (1972).
213. R. L. McCullough, P. H. Zindermeyer, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 250, 440 (1972).
214. P. Nageshwar, C. Eamakrishnan, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 10, 501 (1972).
215. G. Taddei, H. Bonadeo, S. Califano, *Chem. Phys. Letters*, 13, 136 (1972).
216. H. Bonadeo, E. D'Alessio, *Rend. Scu. int. «Enrico Fermi». Varrenna sul Lado di Como*, 1972, Corso 55, N. Y.—London, 1975, p. 136.
217. H. Bonadeo, E. D'Alessio, *Chem. Phys. Letters*, 19, 117 (1973).
218. H. Bonadeo, G. Taddei, *J. Chem. Phys.*, 58, 979 (1973).
219. G. Taddei, H. Bonadeo, M. P. Marzocchi, S. Califano, Там же, 58, 966 (1973).
220. C. P. Brock, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.*, B29, 2426 (1973).
221. G. R. Eliot, G. E. Leroy, *J. Chem. Phys.*, 59, 1217 (1973).
222. G. Dolling, G. S. Pawley, B. M. Powell, *Proc. Roy. Soc.*, A333, 363 (1973).
223. J. M. Morris, *Austral. J. Chem.*, 26, 649 (1973).
224. G. N. Ramachandran, K. P. Sarathy, A. S. Kolaskar, *Z. Kristallogr.*, 138, 299 (1973).
225. G. N. Ramachandran, K. P. Sarathy, A. S. Kolaskar, *Z. Naturforsch.*, 28a, 643 (1973).
226. U. Shumueli, I. Goldberg, *Acta Crystallogr.*, B29, 2466 (1973).
227. J. B. Bates, W. R. Busing, *J. Chem. Phys.*, 60, 2414 (1974).
228. P. K. Boyd, C. A. Fyfe, D. A. Wright, *J. Phys. Chem. Solids*, 35, 1355 (1974).

229. F. Cser, L. Párkányi, P. Hencsei, Madykem. folyorant, 80, 259 (1974).
230. G. G. Dumas, F. Vovelle, J.-P. Viennot, Mol. Phys., 28, 1345 (1974).
231. C. A. English, J. A. Venables, Proc. Roy. Soc., A340, 57 (1974).
232. C. A. English, J. A. Venables, Там же, A340, 81 (1974).
233. T. Luty, G. S. Pawley, Chem. Phys. Letters, 28, 593 (1974).
234. T. Wasiutynsky, T. Luty, Acta Phys. Polon., A45, 551 (1974).
235. J. Caillet, P. Claverie, Acta Crystallogr., A31, 448 (1975).
236. M. L. Cangeloni, V. Schettino, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 31, 219 (1975).
237. L. Fanfani, M. Tomassini, P. F. Zanazzi, A. R. Zanzari, Acta Crystallogr. B31, 1740 (1975).
238. M. Sanguer, J. C. Messenger, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 29, 285 (1975).
239. S. Besnainou, D. L. Cummings, J. Mol. Struct., 34, 131 (1976).
240. E. Burgos, H. Bonadeo, E. D'Alessio, J. Chem. Phys., 65, 2460 (1976).
241. J. Caillet, P. Claverie, B. Pullman, Acta Crystallogr., B32, 2740 (1976).
242. D. P. Craig, J. F. Ogilvie, P. A. Reynolds, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1976, 1603.
243. P. Dansas, P. Sixou, Mol. Phys., 31, 1297 (1976).
244. C. A. Fyfe, D. Harold-Smith, Canad. J. Chem., 54, 769 (1976).
245. B. O. Hall, H. M. James, Phys. Rev. B: Solid State, 13, 3590 (1976).
246. T. Luty, A. Mierzejewsky, Proc. V Int. Conf. on Raman Spectroscopy, Freiburg, 1976, Freiburg — Breisgau, 1976, p. 518.
247. T. B. MacRury, W. A. Stelle, B. J. Berne, J. Chem. Phys., 64, 1288 (1976).
248. K. Mirsky, Acta Crystallogr., A32, 199 (1976).
249. N. Neto, G. Taddei, S. Califano, S. H. Walmsley, Mol. Phys., 31, 457 (1976).
250. Vasantha Pattabhi, Pramana J. Phys., 6, 299 (1976).
251. P. Villares, R. Jimenez-Gray, A. Conole, R. Marguez, Acta Crystallogr., B32, 2293 (1976).
252. D. H. Bonsor, D. Bloor, J. Mater. Sci., 12, 1552 (1977).
253. C. P. Brock, Acta Crystallogr., A33, 193 (1977).
254. C. P. Brock, J. A. Ibers, Там же, A32, 38 (1976).
255. C. P. Brock, Там же, A33, 898 (1977).
256. J. L. Derissen, P. H. Smit, Там же, A33, 230 (1977).
257. I. Goldberg, U. Shmueli, Там же, B33, 2189 (1977).
258. P. D. Cradwick, D. Hall, M. K. Wood, Там же, B33, 2380 (1977).
259. S. Romano, Z. Naturforsch., 32a, 485 (1977).
260. P. H. Smit, J. L. Derissen, F. B. van Duijneveldt, J. Chem. Phys., 67, 274 (1977).
261. D. R. Ferro, J. Hermans, Biopolymers, 11, 105 (1972).
262. A. I. Kitaigorodskij, Advances in Structure Research by Diffraction Methods, Brun-
swick, v. 3, ed. R. Brill, R. Masson, Braunschweig, Vieweg, 1970, p. 173.
263. M. Oobatake, T. Ooi, Progr. Theor. Phys., 48, 2132 (1972).
264. N. C. Parsonage, R. C. Pemberton, Trans. Faraday Soc., 63, 311 (1967).
265. A. Warshel, M. Levitt, S. Lifson, J. Mol. Spectrosc., 33, 84 (1970).
266. T. Luty, Post. fiz., 24, 435 (1973).
267. H. H. Афонина, П. М. Зоркий, Ж. структ. химии, 17, 18 (1976).
268. J. Bernstein, K. N. Trueblood, Acta Crystallogr., B27, 2078 (1971).
269. R. M. Williams, S. C. Wallwork, Там же, 22, 899 (1967).
270. F. H. Herbstein, Perspectives in Structural Chemistry, v. IV, New York, 1971,
pp. 166—395.
271. S. Kumakura, F. Iwasaki, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1826 (1967).

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Химический факультет
Институт элементоорганических
соединений АН СССР