

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 7

ИЮЛЬ — 1983

ТОМ LII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 539.192 : 539.196.3 : 541.572.7

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Зубков В. А., Колегов Б. И., Бирштейн Т. М.

В обзоре на примере димеров обсуждаются результаты квантовохимических расчетов энергии взаимодействия многоатомных молекул. Кратко анализируются основные теоретические подходы, используемые в расчетах межмолекулярного взаимодействия: метод самосогласованного поля (приближение супермолекулы) и теория возмущений. Оцениваются границы применимости, преимущества и недостатки этих основных подходов. Рассмотрены результаты неэмпирических расчетов взаимодействия молекул, образующих димеры различной природы: с участием водородной связи, донорно-акцепторные и другие комплексы. В обзоре обсуждается точность неэмпирических расчетов, зависимость результатов от используемого базиса, даются рекомендации для улучшения неэмпирических данных. Анализируется возможность построения аналитических потенциалов (включая атом-атомные), применяемых для исследования многочастичных систем, на основе данных неэмпирических расчетов. Наряду с неэмпирическими расчетами рассматриваются также возможности полуэмпирических методов расчета межмолекулярного взаимодействия многоатомных молекул как в приближении самосогласованного поля, так и по теории возмущения.

Библиография — 202 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |      |
|---|------|
| I. Введение . . . . .   | 1057 |
| II. Неэмпирические методы расчетов межмолекулярного взаимодействия . . . . .  | 1058 |
| III. Неэмпирические расчеты димеров различной химической природы . . . . .    | 1962 |
| IV. Неэмпирические аналитические потенциалы . . . . .                         | 1071 |
| V. Точность неэмпирических расчетов межмолекулярного взаимодействия . . . . . | 1074 |
| VI. Полуэмпирические расчеты межмолекулярного взаимодействия . . . . .        | 1076 |

## I. ВВЕДЕНИЕ

Межмолекулярные взаимодействия (ММВ) играют важную роль во многих физических и химических явлениях. Существование жидкой и твердой фаз, эффекты самоорганизации биологических молекул и более сложных структур, процессы растворения и адсорбции и др. определяются ММВ.

При теоретическом исследовании ММВ одной из исходных задач является изучение поверхности потенциальной энергии взаимодействия двух молекул — димера. Из экспериментальных данных полный межмолекулярный потенциал удается получить лишь в редких случаях, и поэтому широкое распространение получили теоретические подходы к оценке ММВ, использующие самые различные приближения и методы, от эмпирических атом-атомных потенциалов до неэмпирических (*ab initio*) квантовохимических расчетов. Наиболее надежные данные получаются из прецизионных неэмпирических расчетов, в которых для построе-

ния волновых функций используется достаточно широкий набор базисных функций (расширенный базис) и, кроме того, учитывается электронная корреляция. Такие расчеты являются весьма трудоемкими, и к настоящему времени с их помощью удалось исследовать лишь взаимодействие атомов и некоторых небольших молекул. Для анализа ММВ многоатомных молекул приходится проводить менее строгие неэмпирические расчеты, использующие ограниченные базисные наборы. Однако для сложных молекул эти расчеты оказываются весьма трудоемкой, а нередко даже невыполнимой вычислительной задачей, и тогда приходится обращаться к полуэмпирическим методам квантовой химии; при этом результаты неэмпирических расчетов модельных молекул с небольшим числом атомов можно использовать для оценки надежности полумпирических методов.

Данные о поверхности потенциальной энергии для димера позволяют перейти к изучению системы многих молекул и исследовать структуру и свойства жидкостей и твердых тел. Естественным этапом при переходе от димера к системе, состоящей из большого числа молекул, является построение аналитических парных потенциалов типа атом-атомных, которое основано на информации о поверхности потенциальной энергии, полученной неэмпирическим методом. Найденные таким образом аналитические потенциалы используются для расчета различных характеристик многоатомных систем; при этом в ряде случаев применяется метод Монте-Карло.

К настоящему времени накоплен значительный опыт неэмпирических расчетов ММВ, рассчитано большое число димеров с различной природой связи, имеются определенные представления о наиболее эффективных методах расчета, об их степени точности и границах применимости. В предлагаемом обзоре обсуждаются результаты неэмпирических расчетов ММВ, различные способы построения аналитических потенциалов ММВ на основе расчетов *ab initio*, а также результаты расчета ММВ, полученные некоторыми полуэмпирическими методами квантовой химии. В обзор включены главным образом данные по расчетам многоатомных молекул; многочисленные работы, посвященные взаимодействию атомов и двухатомных молекул типа  $\text{H}\cdots\text{H}^+$ ,  $\text{H}\cdots\text{H}$ ,  $\text{H}_2\cdots\text{H}_2$ ,  $\text{He}\cdots\text{He}$  и т. п., в данной работе не затрагиваются.

## II. НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Существует два основных подхода к расчету энергии ММВ. Один из них основан на вариационном принципе. Этот принцип применяется в системе, состоящей из нескольких молекул, которая рассматривается как единая квантовая система — супермолекула. Энергия взаимодействия вычисляется как разность между энергией основного состояния супермолекулы и суммарной энергией соответствующих изолированных молекул. Так как наиболее распространенным методом для оценки энергии и построения волновых функций молекул является метод молекулярных орбиталей (МО), которые определяются из решения уравнений Хартри — Фока — Рутана, называемых часто уравнениями самосогласованного поля (ССП), то мы в дальнейшем этот подход будем называть приближением ССП или приближением супермолекулы. Во втором подходе энергия взаимодействия молекул определяется с помощью методов теории возмущений, для применения которых надо знать волновые функции и энергии не только основных, но и возбужденных состояний изолированных молекул.

### 1. Метод молекулярных орбиталей и базисы, используемые в неэмпирических расчетах

Молекулярные орбитали обычно строятся как линейные комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), и определяются из решения уравнений ССП. Основы теории ССП подробно изложены во многих монографиях

(см., например, [1–4]), поэтому мы ограничимся лишь перечислением тех положений, которые нужны для дальнейшего изложения.

Волновая функция системы представляется в виде детерминанта Слейтера, построенного из МО с учетом спиновых свойств системы. Эта волновая функция с энергией  $E^{\text{CCP}}$  является приближенным решением уравнения Шредингера, соответствующего основному состоянию. Для получения более точной аппроксимации решения уравнения Шредингера необходимо учесть корреляцию электронов. Хотя энергия электронной корреляции  $E^{\text{кор}}$  составляет небольшую долю полной энергии, тем не менее ее учет существенен при рассмотрении многих свойств молекул. Значение  $E^{\text{кор}}$  определяют либо методом конфигурационного взаимодействия (КВ), либо по теории возмущений.

Точность неэмпирических расчетов  $E^{\text{CCP}}$  и  $E^{\text{кор}}$  зависит от типа и числа базисных АО, используемых при построении МО. Если в качестве АО применять слейтеровские орбитали ( $\varphi_{\text{sto}}$ ), то вполне удовлетворительные результаты получаются, если каждая АО представлена линейной комбинацией двух  $\varphi_{\text{sto}}$  (базис дубль-зета, DZ). Базис, в котором на каждую АО приходится одна  $\varphi_{\text{sto}}$ , называется минимальным.

Однако в слейтеровском базисе трудно вычислить ряд интегралов, входящих в уравнения ССП. Поэтому в большинстве случаев неэмпирические расчеты проводятся с гауссовыми орбитальными ( $\varphi_g$ ). Так как эти функции слишком быстро убывают с расстоянием, то для того, чтобы получить результаты, эквивалентные тем, которые получают со слейтеровскими орбитальными, каждую из функций  $\varphi_{\text{sto}}$  представляют в виде суммы нескольких функций  $\varphi_g$ , что приводит к увеличению числа уравнений ССП. Группировка некоторых из функций  $\varphi_g$  (контрактация) позволяет уменьшить число уравнений ССП. Наиболее распространенные базисы, состоящие из гауссовых функций, и способы контрактации описаны в [5, 6].

Для того, чтобы найти волновую функцию, близкую к хартри-фоковскому пределу, требуются базисы, состоящие из большого числа функций. Эта процедура в настоящее время осуществима лишь для малых молекул. Расчеты многоатомных систем выполняются, как правило, в ограниченных базисах. В частности, широко применяется минимальный базис STO-3G [7], в котором на одну  $\varphi_{\text{sto}}$  приходится три  $\varphi_g$ . Базис 4-31G [8], в котором орбитали валентных оболочек разбиты на две группы, приближается к DZ слейтеровским базисам. Имеются также базисы, содержащие поляризационные функции  $P$ , описывающие АО типа  $d$  и  $f$  для атомов второго периода (например, базисы 6-31G\* и 6-31G\*\* [9]). Проблема выбора оптимального базиса является одной из важнейших в неэмпирических расчетах.

## 2. Приближение ССП

В рамках методов ССП энергия межмолекулярного взаимодействия вычисляется по формуле

$$E_{\text{вз}}^{\text{CCP}} = E_{\text{AB}}^{\text{CCP}} - E_{\text{A}}^{\text{CCP}} - E_{\text{B}}^{\text{CCP}} \quad (1)$$

где  $E_{\text{AB}}^{\text{CCP}}$ ,  $E_{\text{A}}^{\text{CCP}}$  и  $E_{\text{B}}^{\text{CCP}}$  — соответственно, хартри-фоковские энергии супермолекулы АВ и изолированных невзаимодействующих молекул А и В. Соотношение (1) позволяет получить лишь приближенное (хартри-фоковское) значение энергии взаимодействия, и для дальнейшего уточнения энергии взаимодействия требуется учет корреляционных поправок:  $E_{\text{вз}} = E_{\text{вз}}^{\text{CCP}} + E_{\text{кор}}$ . Энергия корреляции складывается из энергий внутри- и межмолекулярной корреляции. Наиболее существенен для ММВ учет межмолекулярной корреляции, которая на больших расстояниях эквивалентна дисперсионной энергии  $E_{\text{дисп}}$  [10], получаемой в теории возмущений.

Расчеты в приближении ССП можно разделить на три класса в зависимости от характера используемого базиса.

1) Расчеты в хартри-фоковских базисах с полным учетом корреляции. Результаты таких расчетов по точности сравнимы с экспериментом, но осуществимы лишь для небольших систем. Обзор таких расчетов содержится в [11].

2) Расчеты в расширенных базисах DZ+P, а также в базисах DZ, 6-31G<sup>\*\*</sup>, и т. п., ограничиваются сравнительно небольшими системами, но область их применения быстро расширяется.

3) Наиболее распространены расчеты в ограниченных (типа 4-31G) и особенно в минимальных базисах. Как будет видно из дальнейшего, расчеты в минимальных базисах применяются к довольно сложным системам.

В расчетах в расширенных, ограниченных и минимальных базисах учет электронной корреляции сводится обычно к расчету дисперсионной энергии.

Точность расчетов в ограниченных базисах можно повысить, если устранить суперпозиционную ошибку базисного набора (BSSE – basis set superposition error), которая возникает из-за того, что базис при расчете супермолекулы AB шире, чем при расчете изолированных молекул A и B. Чтобы устранить эту ошибку, расчет  $E_A^{\text{CCP}}$  и  $E_B^{\text{CCP}}$  выполняют в базисе, который применялся для системы AB (метод противовеса, counterpoise (CP) method [11, 12]).

Большой интерес для анализа физической природы ММВ представляет разделение  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$  на составляющие, хотя такое разделение и допускает определенный произвол. Основными компонентами  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$  являются электростатическая энергия ( $E_{\text{эл-ст}}$ ), обменная энергия ( $E_{\text{обм}}$ ), индукционная (или поляризационная) энергия ( $E_{\text{инд}}$ ) и энергия делокализации или переноса заряда ( $E_{\text{пз}}$ ), так что имеем:

$$E_{\text{вз}}^{\text{CCP}} = E_{\text{эл-ст}} + E_{\text{обм}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{пз}} \quad (2)$$

Существуют эффективные методы [13–16] разложения  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$  на составляющие. Обычно  $E_{\text{пз}}$  определяют как разность  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}} - (E_{\text{эл-ст}} + E_{\text{обм}} + E_{\text{инд}})$ . Лишь в усовершенствованной схеме, предложенной в работе [14],  $E_{\text{пз}}$  вычисляется непосредственно, и вводится дополнительная компонента  $E_{\text{mix}} = E_{\text{вз}}^{\text{CCP}} - (E_{\text{эл-ст}} + E_{\text{обм}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{пз}})$ , в которой учитываются взаимодействия более высоких порядков между различными компонентами.

Приближение МО ЛКАО ССП является сейчас основным методом в неэмпирических расчетах ММВ многоатомных молекул. Это объясняется наличием хорошо разработанных процедур для решения уравнений Хартри–Фока–Рутана. Напротив, методика расчета ММВ по теории возмущений еще окончательно не разработана (см. ниже). Другим преимуществом метода ССП является возможность исследовать взаимодействие молекул на малых расстояниях.

### 3. Приближение теории возмущений

В теории возмущений (ТВ) записывают гамильтониан  $H_{AB}$  системы AB в следующем виде:

$$H_{AB} = H_A + H_B + V_{AB} = H_0 + V_{AB} \quad (3)$$

где  $H_A$  и  $H_B$  — операторы энергии изолированных молекул A и B, а  $V_{AB}$  — оператор взаимодействия, рассматриваемый как возмущение,  $H_0 = H_A + H_B$ . Для больших межмолекулярных расстояний (0,5–0,8 нм) в качестве базисных функций теории возмущений можно использовать произведения волновых функций  $A_i^0 \cdot B_j^0$  изолированных молекул ( $i, j$  — индексы состояний). Этим способом удается оценить дальнодействующие компоненты  $E_{\text{пз}}$ : в первом порядке теории возмущений —  $E_{\text{эл-ст}}$ , а во втором —  $E_{\text{инд}}$  и  $E_{\text{дисп}}$  [11, 17–19]. На расстояниях близких к ван-дер-ваальсовому минимуму (0,3–0,4 нм), необходимо учитывать обменные эффекты, и в качестве функций нулевого порядка следует брать анти-

симметризованные произведения  $\mathcal{A}(A_i^0 \cdot B_j^0)$ , которые, однако, в отличие от произведений  $A_i^0 \cdot B_j^0$  не являются собственными функциями гамильтонiana  $H_0$ . Это приводит к определенным трудностям при построении рядов теории возмущений.

В «симметричных» подходах к этой проблеме оператор  $H_{AB}$  разделяется более или менее произвольно на  $H^0 + V^{AB}$  ( $H^0 \neq H_0$ ,  $V^{AB} \neq V_{AB}$ , ср. с формулой (3)) так, чтобы антисимметризованные произведения  $\mathcal{A}(A_i^0 \cdot B_j^0)$  были собственными функциями оператора  $H^0$  [18, 20, 21]. Это позволяет учесть обменные эффекты с помощью обычной теории возмущений. В «несимметричном» формализме исходят из естественного выбора  $H_0$  и  $V_{AB}$  (формула (3)), но при разложении осуществляется принудительная антисимметризация волновой функции с помощью соответствующих операторов проектирования. Различные «несимметричные» пертурбационные схемы отличаются одна от другой выбором операторов проектирования и способом их применения [22–27]. Хотя оба подхода дают в принципе эквивалентные результаты [18], более широкое распространение получили «несимметричные» подходы».

С помощью различных вариантов теории возмущений было тщательно исследовано взаимодействие в простейших системах ( $H\cdots H$ ,  $He\cdots He$ ). Полученные результаты, в частности, соотношение вкладов второго и третьего порядков, позволяют утверждать [18, 26, 28], что в области притяжения взаимодействие между молекулами с закрытыми оболочками можно объяснить, ограничиваясь только членами второго порядка, т. е. представляя приближенно энергию ММВ в виде:

$$E_{\text{вз}}^{\text{TB}} = \Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)} \quad (4)$$

где  $\Delta E^{(1)} = E_{\text{эл-ст}} + E_{\text{обм}}$  — вклад первого порядка,  $\Delta E^{(2)} = E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп}} + E_{\text{обм}}^{(2)}$  — вклад второго порядка;  $E_{\text{обм}}^{(2)}$  — обменная энергия второго порядка, учитывающая обменные поправки к  $E_{\text{инд}}$  и  $E_{\text{дисп}}$ . Этот вывод подтверждают также расчеты более сложных систем [29, 30].

Различные варианты теории возмущений, как правило, отличаются только выражениями для  $E_{\text{обм}}^{(2)}$ .

Прецизионные расчеты взаимодействия  $H\cdots H$  и  $He\cdots He$  показали [18], что вклад  $E_{\text{обм}}^{(2)}$  составляет несколько процентов от  $E_{\text{вз}}^{\text{TB}}$ . Для более сложных систем этот вклад не оценивался, однако прецизионный расчет димера ( $H_2O$ ) показал [30], что удовлетворительные значения  $E_{\text{вз}}^{\text{TB}}$  получаются без учета  $E_{\text{обм}}$ . Можно думать, что роль  $E_{\text{обм}}^{(2)}$  невелика и в случае взаимодействия многоатомных молекул. Строгий анализ  $E_{\text{инд}}$  [28] показал, что в области непренебрежимого перекрывания учет индукционного взаимодействия требует введения в волновую функцию существенных ионных членов. Это означает, что для корректного расчета  $E_{\text{инд}}^{\text{TB}}$  нужно использовать в качестве базисных волновых функций возбужденных состояний, которые содержат ионные члены, т. е. состояния с переносом заряда.

Таким образом, при расчете энергии взаимодействия по теории возмущений в расширенных базисах, позволяющих учитывать ионные состояния, можно ограничиться вкладами  $E_{\text{эл-ст}}$ ,  $E_{\text{обм}}$ ,  $E_{\text{инд}}$  и  $E_{\text{дисп}}$ . Если же базис возбужденных состояний ограничен и не содержит ионных членов, то в этом случае следует непосредственно учесть вклад  $E_{\text{пз}}$ . Эта величина в явном виде используется в теории возмущений, разработанной Марреллом и др. [31], а также в «симметричной» теории [20].

Сопоставим теперь возможности теории возмущений и метода ССП. В отличие от  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$ , величина  $E_{\text{вз}}^{\text{TB}}$  непосредственно содержит  $E_{\text{дисп}}$ . Что касается остальных составляющих, то для точных (коррелированных) волновых функций расчет электростатической и обменной энергий по теории возмущений и в приближении ССП приводят к одинаковым результатам. Различия ничтожны и для хартри-фоковского предела. При расчете в базисе, содержащем ионные члены,  $E_{\text{инд}}^{\text{TB}}$  соответствует сумме  $E_{\text{инд}}^{\text{ССП}}$  и  $E_{\text{пз}}^{\text{ССП}}$ .

из формулы (2) (следует иметь в виду, что  $E_{\text{инд}}^{\text{CCP}}$  и  $E_{\text{пз}}^{\text{CCP}}$  содержат также добавки от вкладов более высоких порядков). При расчете в ограниченных базисах без ионных состояний  $E_{\text{инд}}^{\text{TB}}$  сопоставляется лишь с  $E_{\text{инд}}^{\text{CCP}}$  [29], но в этом случае следует оценивать  $E_{\text{пз}}^{\text{TB}}$ , например, по [31]. Полагают [18], что  $E_{\text{обм}}^{(2)}$  соответствует некоторой части  $E_{\text{пз}}^{\text{CCP}}$ .

Есть основания считать, что метод CCP и теория возмущений дают эквивалентные результаты [29, 30, 32], особенно при расчетах в расширенных базисах [30]. Однако методы теории возмущений еще мало апробированы для случая многоатомных молекул, и в настоящее время подавляющее большинство неэмпирических расчетов ММВ сложных молекул выполняется в рамках метода CCP.

Вопросы, затронутые в этом разделе более подробно рассматриваются в монографиях [11, 17]<sup>1</sup>, а также в обзорах [18, 19]. Наиболее полный анализ «несимметричной» теории возмущений выполнен в [19, 26, 27].

### III. НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ДИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Обсуждаемые в этом разделе расчеты ММВ выполнены, как правило, в ограниченных базисах. Как указано выше, это означает, что получаемые при расчетах данные о равновесной геометрии и энергии взаимодействия могут несколько отличаться от экспериментальных результатов.

#### 1. Водородная связь

Системы с водородной связью тщательно изучались и теоретически, и экспериментально (см. монографии [33–35] и обзоры [36, 37]). Интерес к этим системам объясняется тем, что к ним относятся такие объекты, как вода и биополимеры. С теоретической точки зрения интересно выяснить, почему водородная связь, как правило, сильнее, чем другие типа ММВ, и имеет выраженную пространственную направленность.

Остановимся сначала на димере воды. Для этого димера выполнены неэмпирические расчеты, которые позволили определить пространственную структуру и энергию связи димера и выделить наиболее важные факторы, определяющие стабильность димера. Расчеты димера  $(H_2O)_2$  выполнялись в различных приближениях вплоть до использования хартри-фоковских базисов с учетом корреляции. Все неэмпирические расчеты независимо от выбора базиса указывают, что наиболее выгодной из трех возможных структур — линейной, скрещенной и циклической (рис. 1) — является линейная с расстоянием между атомами кислорода  $R_{\text{o-o}}$ , близким к 0,3 нм. Этот результат согласуется с экспериментальными данными [38], в соответствии с которыми  $R_{\text{o-o}}=0,298$  нм и  $\theta=60^\circ$ . Величина энергии взаимодействия зависит от метода расчета. Результаты детального расчета димера  $(H_2O)_2$  методами CCP и теории возмущений в базисе, близком к хартри-фоковскому, приведены в работе [30]. Из расчета по теории возмущений найдены составляющие  $E_{\text{эл-ст}}$ ,  $E_{\text{обм}}$ ,  $E_{\text{инд}}$  и  $E_{\text{дисп}}$ . Так как базисные функции, используемые для расчета  $E_{\text{инд}}$ , содержали функции типа функций с переносом заряда, то в  $E_{\text{инд}}$

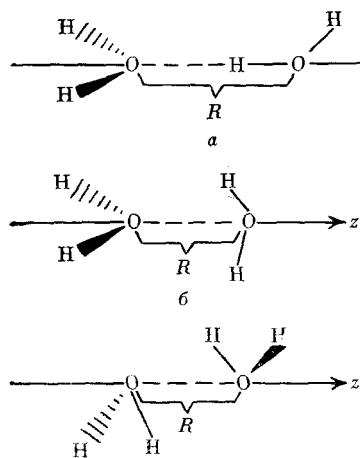


Рис. 1. Линейная (a), скрещенная (б), циклическая (в) конфигурации димера воды [42]

да  $R_{\text{o-o}}$ , близким к 0,3 нм. Этот результат согласуется с экспериментальными данными [38], в соответствии с которыми  $R_{\text{o-o}}=0,298$  нм и  $\theta=60^\circ$ . Величина энергии взаимодействия зависит от метода расчета. Результаты детального расчета димера  $(H_2O)_2$  методами CCP и теории возмущений в базисе, близком к хартри-фоковскому, приведены в работе [30]. Из расчета по теории возмущений найдены составляющие  $E_{\text{эл-ст}}$ ,  $E_{\text{обм}}$ ,  $E_{\text{инд}}$  и  $E_{\text{дисп}}$ . Так как базисные функции, используемые для расчета  $E_{\text{инд}}$ , содержали функции типа функций с переносом заряда, то в  $E_{\text{инд}}$

<sup>1</sup> См. также монографию: Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982.

ТАБЛИЦА 1

Энергетические характеристики ММВ, найденные по методу ССП и по теории возмущений (ТВ) для димера ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>

| $R_{\text{O}-\text{O}}$ , нм | $E_{\text{ТВ}}$ | $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$ | $E_{\text{дисп}}$ | $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}} + E_{\text{дисп}}$ |
|------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------|--|
| 0,212                        | 54,8            | 144,9                        | -60,5             | 84,4   |
| 0,233                        | 13,6            | 44,9                         | -35,2             | 9,7  |
| 0,254                        | -5,3            | 3,8                          | -20,5             | -16,7  |
| 0,275                        | -13,4           | -11,6                        | -11,9             | -23,5  |
| 0,300                        | -16,1           | -16,2                        | -6,4              | -22,6  |
| 0,370                        | -12,0           | -12,4                        | -1,3              | -13,7  |
| 0,476                        | -4,8            | -4,8                         | -0,2              | -5,0   |

ТАБЛИЦА 2

Составляющие энергии ММВ в линейном димере ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> при  $R_{\text{O}-\text{O}}=0,3$  нм, полученные в разных приближениях [30, 42]

| Составляющие энергии, кДж/моль | Теория возмущений <sup>a</sup> | метод ССП <sup>b</sup> |       |         |
|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|-------|---------|
|                                |                                | 3-31G**                | 4-31G | STO-3 G |
| $\Delta E^{\text{в}}$          | -16,1                          | -23,4                  | -32,2 | -21,3   |
| $E_{\text{эл-ст}}$             | -29,8                          | -31,4                  | -37,2 | -47,6   |
| $E_{\text{обм}}$               | 20,5                           | 18,0                   | 17,6  | 6,7     |
| $E_{\text{инд}}$               | -6,8 <sup>c</sup>              | -2,1                   | -2,1  | -0,4    |
| $E_{\text{пз}}$                | -                              | -7,2                   | -8,8  | -20,1   |
| $E_{\text{mix}}^{\text{д}}$    | -                              | -0,4                   | -1,7  | 0,1     |

<sup>a</sup>—Базис близок к хартри-фоковскому [30];  $R_{\text{O}-\text{O}}=0,3$  нм,  $\theta=0^\circ$  (см. рис. 1).

<sup>b</sup> $R_{\text{O}-\text{O}}=0,298$  нм;  $\theta=60^\circ$ . Согласно [42], результаты мало меняются при изменении  $\theta$ .

<sup>c</sup> $\Delta E = E_{\text{ТВ}}$  в теории возмущений [30] и  $\Delta E = E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$  при расчете по методу ССП.

<sup>d</sup> $E_{\text{инд}}$  по теории возмущений содержит  $E_{\text{пз}}$  (см. текст данного обзора и [30]).

<sup>e</sup> См. обсуждение формулы (2).

в работе [30] фактически учтен вклад  $E_{\text{пз}}$ . Естественно сопоставить сумму  $E'_{\text{ТВ}} = E_{\text{эл-ст}} + E_{\text{обм}} + E_{\text{инд}}$  с величиной  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$ , вычисленной в том же базисе. Оказалось (табл. 1), что для расстояний, больших чем 0,275 нм  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$  воспроизводится с хорошей точностью величиной  $E'_{\text{ТВ}}$ . Расстоянию  $R_{\text{O}-\text{O}} = 0,3$  нм соответствуют минимальные значения  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$  и  $E'_{\text{ТВ}}$ , которые равны:  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}} = -16,2$  кДж/моль и  $E'_{\text{ТВ}} = -16,1$  кДж/моль. Согласно [39], хартри-фоковский предел для  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$  равен  $16,3 \pm 1,1$  кДж/моль. Совпадение минимальных значений  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$  и  $E'_{\text{ТВ}}$  является доводом в пользу равноточности обоих подходов к расчету ММВ, основанных на теории ССП и на теории возмущений. Расхождения между значениями  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$  и  $E'_{\text{ТВ}}$  на малых расстояниях объясняются наличием в  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$  поправок более высоких порядков и некоторыми другими особенностями метода ССП [29]. При учете  $E_{\text{дисп}}$  по теории возмущений (см. табл. 1) значение  $R_{\text{равн}}$  оказывается равным 0,286 нм, и  $E_{\text{вз}} = E_{\text{вз}}^{\text{ССП}} + E_{\text{дисп}} = -24,3$  кДж/моль [30]. Приведем также данные из работы [40], полученные для димера ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> в расширенном базисе с учетом корреляции методов КВ;  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}} = -18,1$  кДж/моль,  $E_{\text{вз}}^{\text{кор}} = -3,6$  кДж/моль и  $E_{\text{вз}} = -21,7$  кДж/моль.

ТАБЛИЦА 3

Энергии  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$ , кДж/моль, вычисленные в различных базисах для равновесных конфигураций различных димеров с водородной связью [43]

| Димер                               | $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$ |                  |        |       |       |                          |             |                      | $E_{\text{дисп}}^{\text{д}}$ | $E_{\text{вз}}^{\text{(эксп)}}$ |
|-------------------------------------|------------------------------|------------------|--------|-------|-------|--------------------------|-------------|----------------------|------------------------------|---------------------------------|
|                                     | OLD <sup>a</sup>             | NEW <sup>b</sup> | STO-3G | 4-31G | 6-31G | OLD<br>(CP) <sup>b</sup> | NEW<br>(CP) | расширенный<br>базис | XФ <sup>c</sup>              |                                 |
| H <sub>3</sub> N...HF               | -59,5                        | -50,4            | -34,7  | -68,1 | 51,0  | -49,7                    | -42,0       | —                    | -8,4                         | —                               |
| HОН...H <sub>3</sub> N              | -33,3                        | -27,8            | -24,7  | -37,6 | -27,2 | -25,2                    | -21,3       | -26,3                | -5,4                         | —                               |
| H <sub>2</sub> O...H <sub>2</sub> O | -31,2                        | -25,3            | -25,1  | -33,9 | -23,4 | -20,4                    | -18,6       | -18,2                | -16,3                        | -3,1                            |
| HF...HF                             | -33,1                        | -22,2            | -23,0  | -32,2 | -24,7 | -15,9                    | -12,2       | -19,4 <sup>e</sup>   | -13,4                        | -3,6                            |
| H <sub>3</sub> N...NH <sub>3</sub>  | -15,9                        | -12,8            | -15,9  | -17,1 | -12,1 | -11,1                    | -9,6        | —                    | -2,8                         | -18,8±6,3                       |
| H <sub>2</sub> O...HHN <sub>2</sub> | -15,5                        | -11,3            | -17,1  | -17,1 | -7,1  | -9,2                     | -8,4        | -9,6                 | —                            | -2,3                            |

<sup>a</sup> Минимальный базис (7S3p) из [43].

<sup>b</sup> Минимальный базис, полученный в [43] оптимизацией базиса OLD для расчета межмолекулярного взаимодействия.

<sup>c</sup> Расчет с учетом устранения суперпозиционной ошибки по методу противовеса (CP).

<sup>d</sup> Хартри-фоковской базис.

<sup>e</sup> Значения  $E_{\text{дисп}}$  вычислены через поляризуемости связей.

<sup>f</sup> См. работу [11], с. 63 и 175.

Из экспериментальных данных известно, что энергия связи димера воды находится в пределах  $-16 \div -28$  кДж/моль [11, 38, 41]. Расчет приводит к удовлетворительным значениям энергии связи, но разброс экспериментальных данных не позволяет определить, какой способ учета корреляционной поправки к  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$  оптимальен.

Результаты расчетов, выполненные для линейного димера по теории возмущений в базисе, близком к хартри-фоковскому [30] и методом CCP в различных ограниченных базисах с разделением  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$  на составляющие [42] сопоставлены в табл. 2. Данные этой таблицы позволяют проследить влияние базиса на результаты и проанализировать природу связи в димере (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Как следует из табл. 2, наибольший вклад в энергию связи вносит электростатическое взаимодействие, вклады  $E_{\text{пз}}$  и  $E_{\text{инд}}$  менее существенны ( $E_{\text{дисп}} = -6,4$  кДж/моль (табл. 1) также не является определяющей). В базисе STO-3G вклад  $E_{\text{эл-ст}}$  занижается, а роль вклада  $E_{\text{пз}}$  завышается. Расчет в базисе 4-31G приводит к увеличению энергии связи в (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> за счет преувеличения электростатического притяжения. Более сбалансированные данные получаются в базисе 6-31G\*, который содержит поляризационные функции, но и в этом случае роль  $E_{\text{пз}}$  завышается. Следует отметить, что в минимальном базисе [43], оптимизированном для расчета ММВ, в случае линейного димера воды  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}} = -18,6$  кДж/моль при  $R_{\text{o-o}} = 0,3$  нм, что близко к результатам расчета в хартри-фоковском базисе [39]. Ниже мы еще остановимся на влиянии базиса на вычисляемые значения  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$ .

Другие димеры небольших молекул с водородной связью рассматривались во многих работах. Некоторые результаты, полученные в приближении CCP для различных базисов, приведены в табл. 3 (данные табл. 3 взяты из [43], где имеются ссылки на оригинальные публикации). Самыми надежными являются значения  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$ , полученные для (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> и (HF)<sub>2</sub> в хартри-фоковских базисах. Энергии связи для систем HОН...NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O...HHN<sub>2</sub>, вычисленные в расширенных базисах, оказываются [43] несколько завышенными (по абсолютной величине). Отметим также, что ряд расчетов, проведенных без устранения суперпозиционной ошибки в других базисах, (например в стандартных минимальных STO-3G и (7S3p), обозначенном в [43] OLD, в минимальном базисе NEW, полученном в [43] оптимизацией базиса OLD для расчета ММВ, в базисе промежуточного типа 4-31G и в базисе 6-31G\*, содержащем поляризационные функции) приводят к завышенным значениям  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$  по сравнению с расширенным базисом. Устранение суперпозиционной

ошибки методом противовеса в случае расчетов, приведенных в базисах OLD и NEW, приводят к результатам, близким к тем, которые получены с хартри-фоковскими и расширенными базисами. К сожалению, корректное сравнение найденных из расчета значений  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$  с экспериментальными данными трудно провести. Во-первых, экспериментальные данные не всегда известны и их точность невелика. Во-вторых, разумное сравнение  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$  с экспериментом требует хотя бы приблизительной оценки  $E_{\text{дисп}}$ . В табл. 3 приведены значения  $E_{\text{дисп}}$ , вычисленные в [43] по формуле лондоновского типа через поляризуемости связей. Хотя эти значения  $E_{\text{дисп}}$  являются заниженными [44], тем не менее они составляют заметную долю полной энергии взаимодействия. При учете дисперсионных поправок улучшается согласие с экспериментальными данными результатов расчета энергий связей, полученных методом CCP в расширенных, хартри-фоковских базисах, а также в базисах OLD и NEW. Отметим, что различные димеры с водородной связью в базисе 4-31G и без дополнительного учета дисперсионных поправок рассматривались также в работе [42]. В этой работе обсуждались наиболее характерные свойства водородных связей, делающие их уникальными. В [42] исследовались различные димеры, в которых донорами протона были HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, а акцепторами протонов — HF, H<sub>2</sub>O и NH<sub>3</sub>. Было показано, что энергия связи  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$  меняется в достаточно широких пределах: от —68,2 кДж/моль для комплекса H<sub>3</sub>N…HF до —4,6 кДж/моль для комплекса H<sub>3</sub>N…HF до —4,6 кДж/моль в случае системы H<sub>2</sub>O…H<sub>4</sub>C. На основании анализа составляющих энергии  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$ , найденных в соответствии со схемой работы [14], сделаны следующие выводы о природе водородной связи (для димера (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> см. табл. 2).

1) Все водородные связи являются электростатическими по своей природе, т. е. стабилизация в основном определяется электростатическим вкладом.

2) В сильно связанных димерах относительная роль вклада  $E_{\text{вз}}$  невелика, однако она возрастает в слабо связанных димерах.

3) Длина и степень отклонения от линейности водородной связи Y—H…X определяются соотношением  $E_{\text{обм}}$  и  $E_{\text{дисп}}$ .

Как расчетные, так и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что энергия нормальной водородной связи по абсолютной величине не превышает 60–70 кДж/моль (мы не рассматриваем ионные водородные связи NH<sub>3</sub>…H<sup>+</sup> или FH…F<sup>-</sup>, где энергии связи достигают сотен кДж/моль). Сравнение водородно-связанных димеров с литиевыми комплексами (LiF)<sub>2</sub> и (LiH)<sub>2</sub> [42] и сильными электронными донорно-акцепторными (ЭДА) комплексами H<sub>3</sub>N…BH<sub>3</sub> и BH<sub>3</sub>…OC [45], в которых энергия связи достигает —150–—300 кДж/моль, позволяет оценить место димеров с водородной связью в общем ряду сильно связанных комплексов. Авторы работы [42] считают, что уникальный характер водородной связи определяется тем, что в ней донором протона является короткая сильная связь Y—H средней полярности. Так как величина полярности средняя, то энергия электростатического притяжения недостаточно велика и поэтому не компенсирует вклада  $E_{\text{обм}}$ , который быстро растет при сближении атомов H и X. Так как атомы Y и X недостаточно удалены, а связь Y—H короткая и растяжение ее затруднено, то поэтому взаимодействие атомов Y и X также вносит значительный вклад в обменную энергию. В сильных ЭДА комплексах и в литиевых комплексах сильное электростатическое притяжение компенсирует обменное отталкивание, и атомы разных молекул сближаются до расстояний, меньших 0,2 нм ( $R_{\text{N}…\text{B}}=0,175$  нм в H<sub>3</sub>N…BH<sub>3</sub> и  $R_{\text{Li}…\text{F}}=0,180$  нм в (LiF)<sub>2</sub>). В литиевых комплексах связь в мономере легко растягивается, и это приводит к большим возможностям при образовании связи в комплексе. Так, в (LiF)<sub>2</sub> и (LiH)<sub>2</sub> более выгодной является не линейная, а циклическая структура. Растяжение же сильной связи Y—H требует слишком большой затраты энергии. Таким образом, в соответствии с изложенным в статьях [42, 46], нормальная водородная связь характеризует

ТАБЛИЦА 4

Составляющие энергии ММВ в димерах  $(\text{HCONH}_2)_2$  и  $(\text{HCOOH})_2$ , вычисленные в различных базисах (по данным [67, 68])

| Составляющие<br>энергии,<br>кДж/моль | $(\text{HCONH}_2)_2$ |                     | $(\text{HCOOH})_2$                |                     |
|--------------------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|
|                                      | STO-3G <sup>a</sup>  | STO-3G <sup>a</sup> | минимальный<br>базис <sup>b</sup> | DZ <sup>b</sup>     |
| $E_{\text{эл-ст}}$                   | -45,7                | -60,0               | -94,4 <sup>b</sup>                | -103,6 <sup>b</sup> |
| $E_{\text{обм}}$                     | 46,5                 | 96,0                | 89,7                              | 142,9               |
| $E_{\text{инд}}$                     | -3,2                 | -3,5                | -16,7                             | -27,5               |
| $E_{\text{пз}}$                      | -61,2                | -97,9               | -46,2                             | -43,1               |
| $E_{\text{дисп}}$                    | -                    | -                   | -31,8 <sup>c</sup>                | -28,0 <sup>c</sup>  |
| $E_{\text{вз}}$                      | -63,6                | -65,5               | -99,6                             | -59,4               |

<sup>a</sup> Из [67], для  $R_{\text{O}-\text{O}}=2,73 \text{ \AA}$ .

<sup>b</sup> Из [68], для  $R_{\text{O}-\text{O}}=2,7 \text{ \AA}$  в минимальном и DZ-базисах.

<sup>c</sup> Исправлены с учетом отношения  $\mu_{\text{расч}}/\mu_{\text{эксп}}$ , где  $\mu$  — дипольный момент.

<sup>d</sup> Неэмпирический расчет по теории возмущений.

зуется определенной (линейной) направленностью и промежуточными значениями энергии.

Остановимся теперь на некоторых других многоатомных системах с водородной связью. Цикл работ Пюльмана и соавт. [47—61] (см. также ссылки в них) посвящен исследованию водородной связи с участием биологических молекул и особенностям ихmono- и полигидратации. Расчеты выполнялись в приближении ССП в ограниченных базисах и без дополнительного учета  $E_{\text{дисп}}$ . Энергия взаимодействия  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$  анализировалась по схеме [15], более упрощенной, чем схемы [13] и [14]. Выделялись вклады  $E_{\text{эл-ст}}$ ,  $E_{\text{обм}}$  и  $E_{\text{инд}}+E_{\text{пз}}$ . Электростатическая энергия в некоторых случаях аппроксимировалась энергией взаимодействия точечных мультипольных моментов молекул, что существенно упрощает оценку этого вклада. Пюльман и соавт. подробно исследовали гидратацию амидов [53, 54, 57], нуклеотидных оснований [47], мочевины и тиомочевины [58, 59], аниона карбоксиата [60]; показали, что особенности гидратации определяются величиной вклада  $E_{\text{эл-ст}}$ , так как  $E_{\text{обм}}$  и  $E_{\text{инд}}+E_{\text{пз}}$  примерно компенсируют друг друга. Более подробный обзор этих работ можно найти в [61].

Многие авторы исследовали водородную связь в олигомерах формамида [62—66], моделирующую взаимодействие в полипептидах и белках. Наиболее интересные результаты получены для описания взаимодействия амидных групп в различных конфигурациях, которые характерны для полипептидов; следует отметить также исследование кооперативных эффектов [65]. В недавно опубликованной работе [66] показано, что притяжение амидных групп сильнее в  $\alpha$ -спирали, чем в спирале  $\beta_{10}$ , и при переходе от димера к тримеру были обнаружены кооперативные эффекты.

В [67] методом ССП исследовалась водородная связь в димерах  $(\text{HCOOH})_2$ ,  $(\text{HCONH}_2)_2$  и  $(\text{B}(\text{OH})_3)_2$  в базисе STO-3G без дополнительного учета  $E_{\text{дисп}}$  (табл. 4). Найденное значение энергии  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$  (STO-3G) для  $(\text{HCOOH})_2$  близко к экспериментальному и составляет  $-60,8 \div -73,3$  кДж/моль [67, 68]. Из табл. 4, следует, что в базисе STO-3G энергия связи в димерах  $(\text{HCONH}_2)_2$  и  $(\text{HCOOH})_2$  определяется в основном вкладами  $E_{\text{эл-ст}}$  и  $E_{\text{пз}}$ . Однако в базисе STO-3G завышается роль вклада  $E_{\text{пз}}$ . Этот вывод следует из сравнения составляющих  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$  в димере  $(\text{HCOOH})_2$ , полученных в базисе STO-3G [67] и в DZ-базисе [68] (см. табл. 4). В соответствии с [68], наибольший вклад в энергию связи в  $(\text{HCOOH})_2$  вносит  $E_{\text{эл-ст}}$ . В случае базиса DZ для того, чтобы получить результаты, близкие к экспериментальным, следует до-

полнительно учесть дисперсионные вклады  $E_{\text{дисп}}$ . Отметим также, что данные, полученные в [68], использовались авторами работы [69] для построения модельных потенциалов (см. стр. 1073). Расчеты, проведенные в базисе STO-3G, дали удовлетворительные значения энталпий образования димеров ряда спиртов [70], а также оказались пригодными для исследования внутримолекулярной водородной связи с 7-нинборненоле [71]. Следует упомянуть также большую серию работ Дель Бене (см. [72, 73] и ссылки в них) посвященных исследованию водородных связей в различных системах. Из-за ограниченности объема данного обзора мы не можем подробно изложить результаты недавних расчетов [74—77] таких систем с водородной связью, как азотная кислота и амиак, пиррол и ацетонитрил, формальдегид и сероводород, анион сернистой кислоты и вода.

В работе [78] исследована система  $\text{HO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$ , а также получены некоторые данные о влиянии растворителя на относительную кислотность воды и метанола.

В большинстве обсуждавшихся работ использовалось приближение МО ЛКАО ССП. Теория возмущений применялась в работах [30, 79, 80]. В двух последних работах обсуждаются также расчеты по методу самосогласованного поля, проведенные для систем  $(\text{H}_2\text{CO})_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_2$  и  $(\text{HF})_2$  в разных приближениях. Симметричная теория возмущений [20] с успехом использована в [32] для расчета энергии связи в системах  $\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{NH}_3$ .

## 2. Электронные донорно-акцепторные комплексы

Из модели Малликена для ЭДА-комплексов [81] следовало, что в этих системах большую роль играет перенос заряда; в частности, предполагалось, что структура комплекса определяется взаимодействием между занятymi MO донора и вакантными MO акцептора. Однако полуэмпирические расчеты ЭДА комплексов [82, 83] показали, что  $E_{\text{пз}}$  не является определяющим вкладом в энергию взаимодействия, и, как правило, более существенно электростатическое взаимодействие. Неэмпирические расчеты ЭДА-комплексов начали появляться лишь сравнительно недавно. В работах [84, 85] показано, что в минимальном базисе и DZ-базисе равновесные геометрии в комплексах, образуемых  $\text{H}_3\text{N}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  с  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{FCI}$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_3$ , оказываются примерно одинаковыми, но в DZ-базисе получаются более высокие значения энергии связи. Эти расчеты показали, что энергия связи комплексов  $\text{H}_3\text{N}$  с  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{FCI}$ ,  $\text{SO}_2$  больше энергии связи соответствующих комплексов триметиламина. В отличии от комплексов  $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{F}_2$  и  $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{Cl}_2$ , для комплексов  $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{FCI}$  и  $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{ClF}$  имеется сильная зависимость результатов от выбора базиса. Согласно качественным представлениям, большая энергия связи ожидается для комплекса  $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{ClF}$ , так как в молекуле ClF атом Cl заряжен положительно, а атом N в молекуле  $\text{NH}_3$  заряжен отрицательно. По данным расчета, проведенного в базисе DZ, энергия связи в комплексе  $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{ClF}$  составляет  $-32,2$  кДж/моль, а комплекс  $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{FCI}$  является нестабильным, в то время как, согласно расчету в минимальном базисе, более выгоден комплекс  $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{FCI}$ . По-видимому, это несоответствие результатов расчета в разных базисах объясняется тем, что в минимальном базисе не удается правильно оценить направление дипольного момента в молекуле ClF.

Систематическое исследование ЭДА-комплексов выполнено в работах [45, 46, 86, 87]. Расчеты выполнялись в основном в базисе 4-31G. Для некоторых из рассмотренных комплексов по теории возмущений

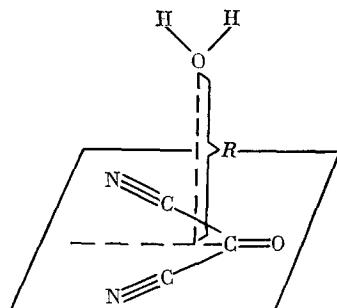


Рис. 2. Конфигурация димера  $\text{H}_2\text{O} \cdots (\text{CN})_2\text{CO}$  [86]

ТАБЛИЦА 6

Энергетические характеристики ММВ, кДж/моль, при оптимизированных межмолекулярных расстояниях ( $R_{\text{равн}}$ ) и классификация ЭДА-комплексов (расчет в базисе 4-31G)

|  | тип комплекса | $R_{\text{равн}}$  | $E_{\text{эл-ст}}$ | $E_{\text{обм}}$ | $E_{\text{инд}}$ | $E_{\text{113}}$  | $E_{\text{mix}}$  | $E_{\text{вз}}$    | $E_{\text{CCP}}$   | $E_{\text{дисп}}$ | $E_{\text{вз}} + E_{\text{дисп}}$ | Классификация                | Ссылка   |
|--|---------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-----------------------------------|------------------------------|----------|
| $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{BH}_3$              | $n\sigma^*$   | 0,160              | -595,4             | 570,3            | -178,7           | -220,5            | 125,1             | -299,2             | -                  | -                 | -                                 | сильн., эл.-ст.              | [45, 46] |
| $\text{OC} \cdots \text{BH}_3$                       | $o\sigma^*$   | 0,163              | -254,8             | 413,8            | -258,6           | -285,8            | 266,1             | -119,6             | -                  | -                 | -                                 | сильн., пз. — инд. — эл.-ст. | [45, 46] |
| $(\text{CN}_2)\text{CO} \cdots \text{H}_2\text{O}$   | $p\pi^*$      | 0,270              | -40,6              | 18,4             | -4,2             | -7,5 <sup>Г</sup> | -4,6 <sup>Г</sup> | -33,9              | -5,0 <sup>a</sup>  | -                 | -38,9                             | пром., эл.-ст.               | [87]     |
| $(\text{CN})_2\text{CO} \cdots \text{H}_2\text{O}$   | $n\pi^*$      | 0,270 <sup>б</sup> | -17,6              | 8,4              | -0,8             | -                 | -                 | -14,6 <sup>б</sup> | -1,8 <sup>a</sup>  | -                 | -16,2                             | то же                        | [86]     |
| $(\text{CN})_2\text{CO} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ | $p\pi^*$      | 0,360              | -11,7              | 7,5              | -7,4             | -6,7              | 0,4               | -17,6              | -10,9 <sup>a</sup> | -                 | -28,5                             | пром., дисп. — эл.-ст.       | [46]     |
| $(\text{CN})_2\text{CO} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ | $p\pi^*$      | 0,360 <sup>б</sup> | -4,9               | 2,1              | -0,2             | -0,6 <sup>Г</sup> | -                 | -2,7 <sup>Г</sup>  | -3,7 <sup>a</sup>  | -                 | -6,4                              | то же                        | [87]     |
| $(\text{CN})_2\text{CO} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ | $pp^*$        | 0,320 <sup>б</sup> | -6,1               | 12,5             | -0,4             | -3,4 <sup>Г</sup> | 0                 | 2,9 <sup>б</sup>   | -23,3 <sup>b</sup> | -                 | -20,4                             | »                            | [89]     |
| $\text{Cl}_2 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$            | $po^*$        | 0,360              | -2,1               | 2,9              | -0,4             | -3,3              | 0                 | -2,9               | -2,9 <sup>a</sup>  | -                 | -5,8                              | слаб., дисп. — пз. — эл.-ст. | [46]     |

а Значение  $E_{\text{дисп}}$  вычислялось неэмпирическим методом по теории возмущений.

б Базис STO-3G.

в Значение  $E_{\text{дисп}}$  вычислялось через поларизумость связей.

г  $E_{\text{113}} + E_{\text{mix}}$ .

оценивалось значение  $E_{\text{дисп}}$ . Разложение энергии  $E_{\text{вз}}$  на составляющие позволило определить взаимодействия, ответственные за образование связи в комплексах. Все рассмотренные комплексы классифицировались по значениям энергии связи как сильные (сильн.) с  $E_{\text{вз}}$  порядка сотен кДж/моль, промежуточные (пром.) с  $E_{\text{вз}}$  порядка десятка кДж/моль, слабые (слаб.) с  $E_{\text{вз}}$  порядка нескольких кДж/моль, а по природе связи как электростатические (эл-ст.), индукционные (инд.) и с переносом заряда (пз.).

Рассчитанные характеристики некоторых из рассмотренных в этих работах комплексов приведены в табл. 5. Из данных табл. 5 следует, что ЭДА-комплексы не являются комплексами с переносом заряда. Влияние переноса заряда различно для разных ЭДА-комплексов и не коррелирует с силой комплексов. Таким образом, предположение авторов работы [81] о том, что ЭДА-комплексы всегда являются комплексами типа комплексов с переносом заряда не подтверждается в неэмпирических расчетах. Заметные вклады  $E_{\text{пз}}$  найдены для  $po^*$ - и  $so^{**}$ -комплексов, образованных полярными молекулами ( $\text{H}_3\text{N}$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{OC}$ ,  $\text{BH}_3$ ). Эти комплексы характеризуются сильным электростатическим взаимодействием и малыми равновесными расстояниями. При уменьшении полярности молекул комплексы становятся более слабыми ( $\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{F}_2$ ). Отметим, что вычисленные в базисе 4-31G значения энергии  $E_{\text{вз}}$  оказываются завышенными, так как, например, в близких по характеру связи сильных комплексах  $\text{R}_3\text{N} \cdots \text{BF}_3$  и  $\text{R}_3\text{N} \cdots \text{BH}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) экспериментально полученные значения энергии связи лежат в пределах  $-110 \div -150$  кДж/моль [88].

Большой интерес представляют комплексы, в состав которых входят молекулы, содержащие  $\pi$ -электроны. Для комплекса типа  $p\pi^*$  (например,  $(\text{CN})_2\text{CO} \cdots \text{H}_2\text{O}$ ) наиболее выгодной оказалась конфигурация, в которой молекула воды находится над

плоскостью молекулы  $(CN)_2CO$  [86] (рис. 2). В такой же конфигурации рассчитывался  $\pi\pi^*$ -комплекс вода...тетрацианэтилен (ТЦЭ). В этих конфигурациях стабилизация комплексов определяется  $E_{\text{эл-ст}}$ .

Равновесные расстояния (0,27—0,30 нм) в  $\pi\pi^*$ -комплексах больше, чем в сильных  $\pi\sigma^*$ -комплексах, и из-за этого вклады  $E_{\text{пз}}$  и  $E_{\text{инд}}$  невелики. Роль дисперсионной энергии в этих системах незначительна. Отметим, что выбор базиса заметно сказывается на рассчитанных значениях энергии связи. Так, например, в базисе STO-3G энергия  $E_{\text{вз}}$  комплекса  $(CN)_2CO \cdots H_2O$  равна [86, 87] —16,3 кДж/моль, а в базисе 4-31G она составляет —38,9 кДж/моль [87]. Величина  $E_{\text{вз}}^{\text{ CCP }} = -38,9$  кДж/моль представляется завышенной, как это свойственно расчетам в базисе 4-31G. Экспериментальное значение энергии связи в близкой системе  $(CN)_2CO \cdots$ -диэтилэфир равно —18,4 кДж/моль [86].

Для  $\pi\pi^*$ -комплекса  $(CN)_2CO C_6H_6$  в работе [87] была выбрана конфигурация «стэкинг», в которой оптимизировались (в базисе STO-3G) расстояние между плоскостями молекул и положение центра бензольного кольца относительно оси  $C=O$ . Для найденной равновесной конфигурации с  $R_{\text{равн}} = 0,36$  нм был выполнен расчет в базисе 4-31G.

Различия в значениях  $E_{\text{вз}}$  для двух базисов (см. табл. 5) обусловлены особенностями электронных распределений, получаемых в разных базисах, что сказывается на величинах  $E_{\text{эл-ст}}$  и  $E_{\text{инд}}$ . Экспериментальные энергии связи для таких систем составляют —20÷—25 кДж/моль [87], что как будто согласуется только с результатами расчета в базисе 4-31G:  $E_{\text{вз}}(4-31G) = E_{\text{вз}}^{\text{ CCP }}(4-31G) + E_{\text{дисп}}(4-31G) = -28,5$  кДж/моль. Но следует учесть, что значение  $E_{\text{дисп}}(\text{STO-3G}) = -3,7$  кДж/моль, вычисленное в базисе STO-3G по теории возмущений, является явно заниженным. Расчет  $E_{\text{дисп}}$  через поляризуемости связей дает для обсуждаемого димера  $(CN)_2CO \cdots C_6H_6$  величину —13,1 кДж/моль при  $R = 0,36$  нм [89]. Автор работы [89] отмечает, что если к величинам  $E_{\text{вз}}^{\text{ CCP }}$  (STO-3G) из работы [87] добавить более реалистичные значения  $E_{\text{дисп}}$ , вычисленные через поляризуемости связей, то  $R_{\text{равн}}$  станет равным 0,32 нм, а энергия связи достигнет величины —20,4 кДж/моль (см. табл. 5). Таким образом, можно считать, что связь в димере осуществляется как за счет дисперсионных взаимодействий, так и за счет электростатических взаимодействий,—оценка их вклада в энергию связи зависит от базиса (величина  $E_{\text{эл-ст}}$  меньше в случае базиса STO-3G и больше в случае базиса 4-31G).

В заключение отметим работу [90], в которой различными методами (супермолекула, теория возмущений и др.) исследован перенос заряда в системах глиоксаль—вода,  $(H_2O)_2$  и  $H_2O \cdots Li^+$ .

### 3. Димеры с другими типами связи

Сравнительно мало работ посвящено слабо полярным или неполярным ван-дер-ваальсовым системам, стабилизация которых определяется главным образом дисперсионными взаимодействиями. Здесь следует выделить работы [91—94], авторы которых подробно исследовали поверхность потенциальной энергии для димеров  $(N_2)_2$  и  $(C_2H_4)_2$ . Существенным достоинством этих работ является то, что в них рассмотрено большое число возможных конфигураций димеров и получена достаточно полная информация о поверхности потенциальной энергии.

Авторы [91—94] применяли теорию возмущений, и представляли энергию связи  $E_{\text{вз}}$  как сумму  $E_{\text{эл-ст}}$ ,  $E_{\text{обм}}$ ,  $E_{\text{инд}}$  и  $E_{\text{дисп}}$ . Расчеты выполнялись в базисах DZ и DZ+P. Найдено, что в рассмотренных системах притяжение осуществляется главным образом за счет дисперсионного взаимодействия; электростатические составляющие в несколько раз меньше  $E_{\text{дисп}}$  по абсолютной величине. Вывод об определяющей роли  $E_{\text{дисп}}$  в стабилизации димеров, содержащих неполярные системы, был сделан также другими авторами, рассчитавшими энергию ММВ в димерах  $Ar H_2O$ ,  $Ar \cdots HCl$ ,  $Ar \cdots HF$  [95] и  $CH_4 \cdots CH_4$  [44]. В работе [44] приведены результаты расчетов  $E_{\text{вз}}^{\text{ CCP }}$ , выполненных в различных базисах

( $E_{\text{дисп}}$  оценивалась через поляризуемости связей), и сделан вывод о целесообразности использования ранее упомянутого минимального базиса [43] для расчетов ММВ. В то же время, как показали авторы работ [91, 94], хотя притяжение и определяется  $E_{\text{дисп}}$ , структура равновесных ван-дер-ваальсовых димеров существенно зависит от энергии обменного отталкивания  $E_{\text{обм}}$ . Конфигурациям наиболее стабильных димеров отвечает наименьшее обменное отталкивание, причем в этих конфигурациях притяжение ( $E_{\text{дисп}}$ ) может и не быть максимальным. Так, например, для димера  $(N_2)_2$  наиболее стабильной структуре соответствует [93, 94] скрещенное (крестообразное) расположение молекул, хотя дисперсионная энергия максимальна в энергетически менее выгодной линейной конфигурации, в которой велико обменное отталкивание. При расстоянии  $R$  между центрами в  $(N_2)_2$ , равном 0,4 нм, для крестообразной конфигурации  $E_{\text{обм}} = 0,25$  кДж/моль и  $E_{\text{дисп}} = -1,35$  кДж/моль, а для линейной  $E_{\text{обм}} > 3$  кДж/моль и  $E_{\text{дисп}} = -2,7$  кДж/моль. Абсолютный минимум на поверхности потенциальной энергии отвечает крестообразной структуре со значениями  $E_{\text{вз}} = -1,5$  кДж/моль и  $R = 0,35$  нм.

Для димера  $(C_2H_4)_2$  наиболее выгодными оказались [92, 94] две структуры с небольшими значениями  $E_{\text{обм}}$ : сдвинутая параллельная и винтовая конфигурации (энергии связи равны  $-5,01$  и  $-5,05$  кДж/моль соответственно), хотя значение  $E_{\text{дисп}}$  максимально при линейном расположении молекул, а значение  $E_{\text{эл-ст}}$  максимально для Т-образной структуры. Таким образом, равновесная структура ван-дер-ваальсового димера определяется в каждом случае тонким балансом сил отталкивания и дисперсионного притяжения, и для ее определения необходим тщательный неэмпирический расчет.

Эти результаты ставят под сомнение надежность предсказания структуры ван-дер-ваальсовых димеров на основе простейших представлений [96, 97]. Использование таких характеристик индивидуальных молекул, как дипольные и квадрупольные моменты, тензоры поляризуемости, позволяет охарактеризовать лишь дальнодействующие вклады  $E_{\text{дисп}}$  и  $E_{\text{эл-ст}}$ , которые, как мы видели, не являются определяющими. Высказываются также предположения о том, что о структуре свободного димера можно судить по укладке молекул в кристалле, так как взаимное расположение ближайших соседей в кристалле должно отвечать структурам с небольшим значением энергии обменного отталкивания. Однако наиболее стабильная структура свободного димера может отличаться от взаимной ориентации ближайших соседей в кристалле. Из двух наиболее выгодных структур димера  $(C_2H_4)_2$  лишь одна (винтова) напоминает укладку молекулы  $C_2H_4$  в кристалле; сдвинутая параллельная структура  $(C_2H_4)_2$ , как и крестообразная конфигурация димера  $(N_2)_2$ , сильно отличаются от упаковки молекул в кристалле.

Другим важным результатом работ [92—94] является вывод, что для обсуждаемых димеров имеется большое число структур, энергия связи в которых составляет более 80% от максимальной. Это отличает ван-дер-ваальсовые димеры от систем с водородной связью и от донорно-акцепторных комплексов, для которых имеется лишь небольшое число энергетически выгодных конфигураций димеров.

Большой интерес представляют модельные расчеты энергии взаимодействия в биологических системах. В серии работ [98—100] изучено взаимодействие гидрокситриптаминов (ГТ) с катионом имидазола (ИМД). Система, состоящая из этих довольно больших молекул, рассчитывалась в минимальном базисе в «стэкинг»-конфигурации. Анализ составляющих  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$  показал, что основной вклад в стабилизацию комплекса вносит электростатическое взаимодействие. Этот вывод сохранился при расчете в базисе 4-31G с частичным учетом корреляции для взаимодействия фрагментов, моделирующих ГТ и ИМД [99].

В работе [101] в минимальном и расширенных базисах изучалось взаимодействие таких систем, как имидазол — метаниол, имидазол — метаниол — формальдегид, имидазол — метаниол — формальдегид в электрическом поле, создаваемом зарядами на атомах  $\alpha$ -спирали, что

моделировало активный центр фермента папаина. Показано, что электростатическое поле, создаваемое спиралью, ответственно за образование из основных остатков Cys 25 и His 159 ионной пары  $\text{RS}^- \cdots \text{ImH}^+$ . В [101] дается также объяснение аномальным величинам  $rK$  для этих остатков. Авторы [101] заключили, что  $\alpha$ -спирали являются важными частями ферментов и играют существенную роль в каталитическом процессе. Аналогичная проблема и подобные объекты исследованы в работе [102], в которой в базисах STO-3G и 4-31G исследовалось взаимодействие в системах, включающих имидазол, метанол, муравьиную кислоту, ментаниол, что моделировало активные центры сериновых и цистеиновых протеаз. Однако число работ, посвященных неэмпирическому расчету взаимодействия больших молекул, все еще невелико; расчет взаимодействия таких больших молекул, как тетрахинодиметан  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2$  и тетратиофульфен  $(\text{CN})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$ , выполненный в [103], пока что составляет исключение.

Термодинамическая стабильность димеров при конечных температурах определяется не только энталпийей, но зависит также от энтропии системы. Существенное внимание расчету энтропии уделено в работах [104—107]. В частности, следует указать на результаты работы [104], где показано, что даже в полярных системах роль энтропийного члена вполне ощутима, а в неполярных системах энтропия определяет поведение димера (см. [105]). Роль энтропии обсуждалась в работе [106], посвященной исследованию характера стационарных точек поверхности потенциальной энергии для димера  $(\text{HCl})_2$  и в работе [107] при исследовании взаимодействия хлороформа, флуороформа и циклопропана с водой.

#### IV. НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Теоретический анализ ММВ для сложных многочастичных систем выполняется главным образом с помощью простых потенциалов. В последнее время для получения аналитических потенциалов стали использовать результаты неэмпирических расчетов ММВ. Большой цикл работ выполнен Клементи с сотр. [108—132]. В этих работах исследовалась структура и термодинамические свойства растворов ионов и биологических молекул. Общую процедуру расчета авторы разбивали на три этапа.

1. Вначале выполнялись неэмпирические расчеты большого (до нескольких сотен) числа различных конфигураций соответствующего димера, на основании которых получалась достаточно полная информация о поверхности потенциальной энергии для этой системы.

2. Затем выбирали совокупность парных потенциалов в виде функций определенного вида, зависящих от параметров. Параметры подбирались так, чтобы наилучшим образом воспроизвести потенциальную поверхность, полученную в неэмпирическом расчете.

3. И, наконец, найденные на предыдущем этапе аналитические потенциалы использовали для расчета термодинамических и структурных характеристик исследуемого объекта. Обычно на этом этапе для расчета применялся метод Монте-Карло.

С помощью описанной выше процедуры были исследованы структура и свойства жидкой воды [108]. Для расчета димера  $(\text{H}_2\text{O})_2$  был выбран расширенный базис, и в приближении ССП были рассчитаны 216 различных конфигураций. Результаты расчета аппроксимировались довольно сложным аналитическим выражением, состоящим из суммы парных вкладов [108].

Расчет методом Монте-Карло радиальных функций распределения в воде и их характеристик дал результаты, близкие к экспериментальным. Особенно хорошее согласие с экспериментом получилось при использовании аналитических потенциалов [108], аппроксимирующих потенциальную поверхность системы  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , найденную с учетом корреляции методом КВ. Этот результат наглядно демонстрирует возможности

квантовохимических методов для оценки различных характеристик многочастичных систем.

Для выяснения относительной роли регулярных структур в общей структуре воды с помощью найденных аналитических потенциалов были исследованы малые регулярные и нерегулярные кластеры вида  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=3 \div 8$ ). Оказалось, что для тримера наиболее выгодной является циклическая структура, близкая по симметрии к  $C_{3v}$ ; при  $n=4$  и  $5$  энергетически наиболее выгодными являются циклические структуры, а при  $n=6$ ,  $7$  или  $8$  имеется много нерегулярных конфигураций с близкими энергиями. Эти результаты и тот факт, что энергия связи, приходящаяся на одну молекулу, растет с увеличением числа молекул в кластере, позволили авторам [108] утверждать, что энергетические свойства воды, по-видимому, нельзя описывать моделированием жидкой фазы как идеальной смеси малых регулярных кластеров.

Исследуя димеры типа вода — ионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  и др. [109—112], а также взаимодействие молекул воды или ионов с фрагментами белков и нуклеиновых кислот (аминокислот в разных формах [113—115], остатка полипептида [116], нуклеотидных оснований [114, 117], фосфатных групп [118, 119]), Клементи с соавт. создали библиотеку модельных потенциалов, основанных главным образом на данных неэмпирических расчетов в минимальном базисе. С помощью этих потенциалов в рамках метода Монте-Карло были исследованы многие системы. В частности, были рассмотрены растворы ионов [120, 121] и ионные пары в воде [122, 123]. Большое внимание уделялось выяснению структуры воды вблизи нуклеотидных оснований [124], фрагментов ДНК [125, 126], аминокислот [127, 128] и некоторых ферментов [129—131]. Подробный анализ результатов этого важного цикла работ выходит за рамки нашего обзора; с ним можно ознакомиться в недавно опубликованной монографии Клементи [132]. Однако уместно остановиться на некоторых методических особенностях этих расчетов [108, 115].

При построении аналитических потенциалов Клементи и соавт. учитывали, что одни и те же атомы в молекулах могут находиться в разных валентных состояниях (например, состояние атома кислорода в OH-группе, в C=O-связи группы COOH и в C=O-группе, где атом C входит в ароматический цикл, различны). Для большинства систем (за исключением воды) потенциалы выбирались в форме потенциала Леннарда — Джонса с учетом электростатических поправок. Надежность аналитических потенциалов оценивалась по точности неэмпирических расчетов.

Однако, по мнению авторов работы [44], в минимальных базисах, оптимизированных для расчетов межмолекулярного взаимодействия, (см. например, [43]), при устранении суперпозиционной ошибки методом противовеса значения энергии  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$  определяются более точно, чем в стандартных базисах типа DZ+P. Учет корреляции рекомендуется [44, 89] проводить по теории возмущений, выражая  $E_{\text{дисп}}$  через поляризуемости связей, что подтверждается некоторыми недавними результатами [44].

Аналогичная серия работ выполнена Иоргенсеном и соавт. [133—138]. Процедура расчета полностью идентична описанной выше. Объекты исследования — системы с водородными связями  $(\text{HF})_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{CH}_3\text{OH})_2$  и т. п.; потенциал выбирается в форме (12-6-3-1) или (12-6-1). Расчет для димера  $(\text{HF})_2$  [133, 134] выполнен в базисе 6-31G для 250 точек потенциальной поверхности. Полученные затем модельные потенциалы использовали для расчета свойств жидкого фтористого водорода. Однако расчеты, проведенные в базисе 6-31G, приводят к слишком большому значению энергии притяжения, и поэтому рассчитанная теплота парообразования оказалась завышенной. Лучшее согласие с экспериментом удалось получить при расчете димера  $(\text{HF})_2$  в минимальном базисе STO-3G. Аналогично, в случае воды [136] результаты расчетов в базисе STO-3G также достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Иоргенсен так же, как и Клементи, рекомендует

для расчета полярных систем использовать минимальный базис, а в случае наличия неполярных групп учитывать дисперсионные взаимодействия.

Парные потенциалы (в форме Леннарда — Джонса), используемые в упомянутых выше работах, не следует смешивать с общепринятыми атом-атомными потенциалами, которые способны более или менее реалистически отражать взаимодействия отдельных атомов. На рис. 3 приведены несколько кривых [132], которые описывают взаимодействие атома азота, входящего в различные фрагменты биологических молекул, с кислородом молекулы воды. Видно, что в случае атома азота, входящего в глицин или аспаргин, область притяжения вообще отсутствует. В случае же азота, входящего в гуанин или в 4-гидроксиридин, на потенциальных кривых наблюдаются минимумы, которым отвечают

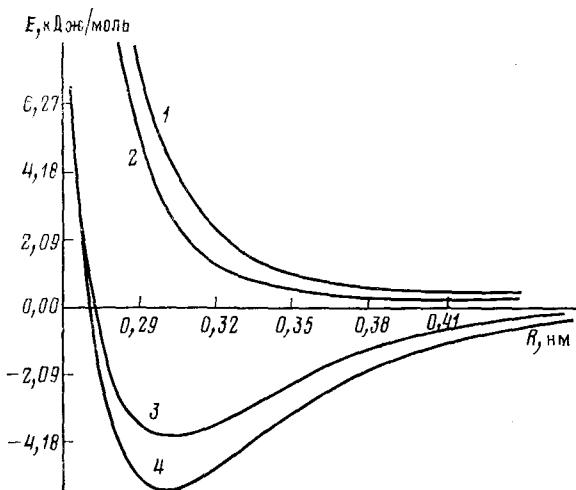


Рис. 3. Потенциалы взаимодействия атома азота, входящего в различные фрагменты биологических молекул (1 — глицин, 2 — аспаргин, 3 — гуанин, 4 — 4-гидроксиридин), с кислородом воды [132]

равновесные расстояния  $\sim 0,30 \div 0,31$  нм. Потенциалы, полученные Клементи и др. (рис. 3), Иоргенсеном и др., по-видимому, следует рассматривать лишь как аналитическую аппроксимацию результатов расчетов, позволяющую перейти от величин, характеризующих отдельные молекулы, к макроскопическим величинам, и не обсуждать физический смысл отдельных кривых.

В другом подходе при построении аналитических потенциалов на основе неэмпирических расчетов используется разбиение энергии  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$  на составляющие. В этом случае аппроксимируются отдельные слагаемые  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$ , такой прием позволяет сократить число конфигураций, энергию которых следует рассчитывать неэмпирическим методом. Кроме того, парные потенциалы, найденные таким способом, приобретают определенный физический смысл (их можно считать неэмпирическими атом-атомными потенциалами). В работах [68, 69] эта методика применена к расчету кристаллов карбоксильных кислот. Авторы работы [69] модельные потенциалы для атомов  $i$  и  $j$  ищут в виде

$$\Phi_{ij} = q_i q_j r_{ij}^{-1} + B^{XY} \exp(-C^{XY} r_{ij}) + A_{XY} r_{ij}^{-6} - D^{XY} \exp(-F r_{ij}) \quad (5)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ;  $q_i$ ,  $q_j$  — эффективные заряды на атомах  $i$  и  $j$ ;  $X$ ,  $Y$  — обозначают, какими химическими элементами являются атомы  $i$ ,  $j$  ( $X$ ,  $Y = \text{C}, \text{O}, \text{H}$ ).

Отдельные слагаемые в правой части формулы (5) авторы [69] сопоставили с соответствующими компонентами энергии  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$ , определенными в [13], а также с  $E_{\text{дисп}}$ , вычисляемой по теории возмущений. С помощью первого слагаемого в (5) аппроксимируется вклад  $E_{\text{мульт}}$ , где  $E_{\text{мульт}}$  — часть  $E_{\text{эл-ст}}$ , которая не зависит от эффектов проникновения [69] с помощью второго  $E_{\text{об}} + E_{\text{эл-ст}} - E_{\text{мульт}}$ ; третье слагаемое сопоставляется с частью  $E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп}}$ , пропорциональной  $R^{-6}$ ; в последнем слагаемом учитываются  $E_{\text{пз}}$  и поправки к  $E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп}}$ . Константы  $A, B, C, D, F$  определяются

делялись по данным неэмпирических расчетов 12 конфигураций  $(\text{HCOOH})_2$  и 16 конфигураций димера  $\text{H}_2\text{CO}\cdots\text{CH}_3\text{OP}$ , что на порядок меньше числа конфигураций димеров, учитываемых в работах Клементи и Иоргенсена.

Полученные таким образом аналитические потенциалы авторы [69] использовали для расчета димеров муравьиной, уксусной кислот, кристаллов муравьиной, уксусной  $\alpha$ - и  $\beta$ -кислот. Найденные структуры димеров и кристаллов карбоксильных кислот близки к экспериментальным. К сожалению, расчет энергий дает ошибку  $20 \div 30$  кДж/моль ( $\sim 30\%$ ).

Как отмечено в [69], ошибки, возникающие при подобном расчете, имеют различную природу: они, например, могут быть связаны с использованием ограниченных базисов и некоррелированных волновых фракций. Кроме того, ошибки возникают в процессе подгонки аналитического потенциала к значениям энергии, полученным неэмпирическим методом. В работах [139, 140] значения дисперсионной энергии, найденные в [141, 142] неэмпирическим методом в базисе DZ для димеров, состоящих из азабензолов, аппроксимировались как

$$E_{\text{дисп}} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} A_{ij}^{XY} r_{ij}^{-6}, \quad \text{где } r_{ij} \text{ — расстояние между атомом } i \text{ молекулы}$$

A и атомом  $j$  молекулы B;  $A_{ij}^{XY}$  — параметры атом-атомных взаимодействий ( $X, Y = \text{C}, \text{N}, \text{H}$ ). Интересно, что значения этих параметров оказались очень близкими к эмпирическим атом-атомным параметрам Уильямса [143]. Попытка воспроизвести неэмпирические значения электростатического взаимодействия между азабензолами в виде суммы атом-атомных взаимодействий оказалась менее удачной.

В работах [92, 93] были построены неэмпирические атом-атомные потенциалы для димеров  $(\text{N}_2)_2$  и  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ . С помощью атом-атомных потенциалов в [93] рассчитана поверхность потенциальной энергии димера  $(\text{N}_2)_2$  и различные характеристики  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллических форм молекулярного азота. В [92] аналитические атом-атомные потенциалы использованы для расчета кристалла этилена.

Неэмпирические парные потенциалы построены также для комплексов аммиака [144] и этанола [145] с водой.

## V. ТОЧНОСТЬ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Анализ приведенных выше результатов позволяет сделать некоторые выводы о точности неэмпирических расчетов. Наилучшее согласие с экспериментом дают расчеты с хартри-фоковскими базисами с полным учетом корреляции (см. расчеты структурных характеристик воды [108]). Такие расчеты, близкие к точному решению уравнения Шредингера, можно считать эталонными. Однако эти расчеты малодоступны, и следует знать, что можно ожидать от менее прецизионных расчетов. При этом следует иметь в виду, что ценность неэмпирических расчетов ММВ заключается в получении не только количественных характеристик ММВ, но также и данных о природе связи в димерах. Кроме того, нередко полезными могут оказаться относительные значения характеристик ММВ. Остановимся сначала на расчете корреляционной энергии. В многоконфигурационном приближении учитывается как меж-, так и внутримолекулярная корреляция. Эти расчеты гораздо более сложны, чем расчет  $E_{\text{вз}}$ , как в вычислительном, так и в теоретическом отношении. Связано это с тем, что имеются серьезные трудности в оптимальном отборе возбужденных конфигураций, включаемых в КВ. Поэтому обычно ограничиваются учетом межмолекулярной корреляции, вычисляя  $E_{\text{дисп}}$  по теории возмущений. Для того чтобы получить удовлетворительные значения  $E_{\text{дисп}}$ , приходится использовать базисы DZ+P с диффузными поляризационными функциями P ([142], с. 60 в [11]). Базисы DZ, по-видимому, лишь незначительно недооценивают величину  $E_{\text{дисп}}$ , так как име-

ются данные [142], что базисы DZ и DZ+P дают близкие значения  $E_{\text{дисп}}$ .

Расчеты, выполненные в промежуточных базисах, например, в базисе с расщепленной валентностью 4-31G, приводят к значениям  $E_{\text{дисп}}$ , в 1,5–2 раза меньшим, чем действительные [87], а минимальные базисы для расчета  $E_{\text{дисп}}$  не годятся. Колос и Клементи [44, 89] рекомендуют в этих случаях оценивать  $E_{\text{дисп}}$  через поляризумость связей, хотя получаемые значения  $E_{\text{дисп}}$  несколько занижены [44]. Дисперсионная энергия составляет значительную часть энергии связи (в случае ван-дер-ваальсовых димеров ее роль является определяющей), однако не исключено, что внутримолекулярная корреляция несколько уменьшает этот вклад. Например, корреляционные поправки для  $(\text{H}_2\text{O})_2$  при  $R_{0-0} = 0,3$  нм в расширенных базисах равны –6,4 (теория возмущений [30]) и –3,6 кДж/моль (КВ [40]). Но к настоящему моменту лишь немногого известно о влиянии внутримолекулярной корреляции на  $E_{\text{вз}}$  ([146], с. 43 в [18]), и мы этот вопрос далее не обсуждаем. Для корректного расчета энергий  $E_{\text{оп-ст}}$  и  $E_{\text{обм}}$  нужны волновые функции, с помощью которых достаточно хорошо описываются мультипольные моменты молекул. Этим требованиям удовлетворяют волновые функции, найденные в базисах DZ+P с поляризационными функциями  $P$ , локализованными вблизи ядер. Для корректного расчета  $E_{\text{инд}}$  требуется базис DZ+P с диффузными  $P$ -функциями, в которых хорошо воспроизводятся поляризуемости молекул. Учитывая сказанное выше о базисах, необходимых для корректного расчета  $E_{\text{дисп}}$ , следует ожидать, что неэмпирические расчеты ММВ в базисах DZ+P с двумя типами поляризационных функций, должны приводить к надежным результатам. Такие расчеты для сложных систем мало реальны.

Более доступны расчеты с базисами DZ без поляризационных функций или с поляризационными функциями одного типа (базисы 6-31G и 6-31G\*, а также базисы DZ и DZ+P, описанные в [92–94]). Применение таких базисов для малых систем —  $(\text{H}_2\text{O})_2$  [42],  $(\text{HF})_2$  [147],  $(\text{N})_2$  [93],  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  [92, 142] оказалось довольно эффективным (см. табл. 2 и 3). О количественной надежности вычисления  $E_{\text{вз}}$  и  $E_{\text{дисп}}$  в базисах DZ свидетельствуют также упомянутые расчеты кристалла этилена [92] и молекулярного азота [93].

Из промежуточных базисов наиболее часто употребляется базис 4-31G. Энергии  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$ , вычисленные в базисе 4-31G, по-видимому, превышают точные значения более чем в два раза (см. данные для  $(\text{H}_2\text{O})_2$  в табл. 2, результаты расчета димера  $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{BH}_3$  в табл. 3 и стр. 20). Ошибка расчета ММВ в базисе 4-31G в значительной мере связана с переоценкой электростатического взаимодействия. Однако расчеты в базисе 4-31G, по-видимому, дают достаточно надежную информацию о природе связи в димерах (табл. 2 и 5).

Из расчетов в минимальных базисах наиболее распространены расчеты димеров полярных молекул, в особенности димеров с водородной связью. Оказалось, что во многих случаях [135–138] хорошее согласие с экспериментальным значением энергии связи в димере дает  $E_{\text{вз}}^{\text{CCP}}$ . Это объясняется, во-первых, относительно небольшим вкладом  $E_{\text{дисп}}$  в энергию взаимодействия, и, во-вторых, взаимной компенсацией ошибок: недооценивается величина энергии отталкивания  $E_{\text{обм}}$  и электростатического притяжения и переоценивается вклад  $E_{\text{вз}}$  [42]. Если же димеры содержат полярные и неполярные молекулы (например,  $(\text{CN})_2\text{CO}\cdots\text{C}_6\text{H}_6$ ), то для получения экспериментальных значений энергий связи следует учитывать  $E_{\text{дисп}}$  ([87], а также табл. 5 и стр. 1069). Для подобных систем нет хартии-фоковских расчетов, и поэтому точная оценка степени точности расчетов в минимальных базисах неосуществима. Для расчета димеров неполярных молекул базис STO-3G, по-видимому, не подходит (например, расчет  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  в [91]).

К количественным результатам, полученным в расчетах с минимальными базисами, следует относиться с осторожностью, но многие другие

выводы, полученные в этих расчетах (природа стабилизирующих сил, наиболее выгодная структура димера), в случае полярных молекул остаются справедливыми и при расчете в более широких базисах.

В настоящее время в работах Колоса, Клементи и др. [43, 44] наметились способы значительного усовершенствования расчетов в минимальных базисах, которые основаны, во-первых, на устраниении суперпозиционной ошибки, и, во-вторых, на использовании минимальных базисов, специально оптимизированных для расчета ММВ. Это позволяет получить в минимальных базисах результаты, близкие к данным расчетов в расширенных базисах не только в случае полярных молекул (табл. 3), но и в случае неполярных систем  $(\text{CH}_4)_2$  [44], если оценивать  $E_{\text{дисп}}$  через поляризуемости связей.

Из сказанного следует, что сравнительно надежные результаты получаются при расчете в базисах DZ. Трудно прийти к окончательному заключению о степени точности расчетов в ограниченных базисах, но можно сделать некоторые выводы: например, переоценка  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$  в базисе 4-31G и удовлетворительные результаты расчета взаимодействия небольших полярных молекул в базисе STO-3G. Следует отметить, что авторы работ [86, 87, 98–100], применяющие эти базисы для расчета больших молекул, уделяли основное внимание качественным выводам. Имеющиеся данные указывают, что различные ограниченные базисы дают значения энергий  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$  и их составляющих, отличающиеся друг от друга более чем в два раза, причем следует ожидать, что эти расхождения увеличиваются с увеличением систем. Так, абсолютные и относительные разницы величин компонент  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$ , вычисленных в базисе STO-3G и 4-31G для димеров  $(\text{CN})_2\text{CO}\dots\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{CN})_2\text{CO}\dots\text{C}_6\text{H}_6$ , возрастают с размерами молекул (табл. 5), но при этом выводы о природе связи не зависят от базиса.

## VI. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ММВ

Полуэмпирические расчеты ММВ сохраняют свое значение в тех случаях, когда неэмпирические расчеты невыполнимы, например, из-за большого числа атомов в системе. Как и расчеты *ab initio*, полуэмпирические расчеты выполняются в приближении супермолекулы и по теории возмущений. При расчетах супермолекул наиболее часто употребляются методы ППДП, ЧПДП и т. п., основанные на пренебрежении дифференциальным перекрыванием (ПДП) и использующие уравнения ССП. В таких расчетах не учитывается дисперсионная энергия. К сожалению, результаты большинства расчетов супермолекул, выполненных в приближении ПДП, оказались малоудовлетворительными, причем наблюдаемые расхождения с экспериментом не носят систематического характера.

Остановимся на некоторых типичных результатах расчетов ММВ в приближении ПДП. Метод ППДП/2 сильно завышает значение энергии притяжения для  $\pi$ -сопряженных систем. Так, для  $\pi\pi$ -комплекса  $\text{C}_6\text{H}_6\dots\text{TЦЭ}$  в «стэкинг» — конфигурации этот метод приводит к значениям  $E_{\text{вз}} \approx -520$  кДж/моль и  $R_{\text{равн}} = 0,175$  нм [148], а экспериментально получены значения  $E_{\text{вз}} = -7,9 \div -18,1$  кДж/моль и  $R_{\text{равн}} = 0,33 \div 0,35$  нм [149]. Напротив, для димера  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  расчет ППДП/2 практически не дает минимума [150]. Для димеров с водородной связью этот метод нередко дает удовлетворительные значения  $E_{\text{вз}}$  и  $R_{\text{равн}}$  [151]. Из расчета по методу МЧПДП/2 следует, что  $\pi\pi$ -комплекс  $\text{C}_6\text{H}_6\dots\text{TЦЭ}$  не должен быть стабильным; в случае  $\pi\sigma$ -комплекса  $\text{NH}_3\dots\text{I}_2$  получаются удовлетворительные результаты, а для  $\pi\sigma$ -комплекса  $\text{C}_6\text{H}_6\dots\text{I}_2$  слишком велика энергия притяжения [152]. Методы МЧПДП/2 и МЧПДП/3 не годятся для описания водородной связи [153].

Одна из главных причин неадекватных результатов расчетов супермолекул в приближении ПДП заключается в неудачной оценке обменных членов. При расчете супермолекул методом ППДП/2 учитывается лишь отталкивание, возникающее из-за электростатического взаимодействия.

ствия, параметризованного таким образом, что оно приводит к отталкиванию на малых расстояниях [154]. Так, для комплекса  $\text{H}_2\text{CO}$   $\text{H}_2\text{O}$  по оценкам методом ППДП/2 [13] энергия  $E_{\text{вз}} = -26,3$  кДж/моль, причем из разложения  $E_{\text{вз}}$  на составляющие по схеме [13] найдено, что  $E_{\text{эл-ст}} = -20,1$  кДж/моль,  $E_{\text{инд}} + E_{\text{пз}} = -46,4$  кДж/моль и  $E_{\text{обм}} = 0$ . Неэмпирический расчет [13] приводит для этой же системы при той же конфигурации к значению  $E_{\text{вз}} = -14,2$  кДж/моль, причем вклад электростатического взаимодействия равен  $E_{\text{эл-ст}} = -19,2$  кДж/моль; а остальные значения составляют:  $E_{\text{пз}} + E_{\text{инд}} = -23$  кДж/моль и  $E_{\text{обм}} = 28$  кДж/моль. Из приведенных данных видно, что значения отдельных вкладов для  $E_{\text{вз}}$ , полученные из неэмпирических расчетов, совершенно не согласуются друг с другом; в частности, значения  $E_{\text{эл-ст}}$  имеют противоположные знаки, а  $E_{\text{обм}}$  в полуэмпирическом расчете равно нулю. Нарушение баланса между компонентами  $E_{\text{вз}}$  в приближении ПДП приводит к отмеченным выше хаотическим расхождениям результатов. Для улучшения результатов модифицируют параметризацию ППДП/2, изменения значения межмолекулярных резонансных интегралов  $\beta$ . Уменьшение  $\beta$  (по абсолютной величине) позволяет получить методом ППДП/2 более реалистичные значения  $E_{\text{вз}}$  для пл-комплексов [155]; в то же время увеличение значения  $\beta$  привело к удовлетворительным результатам в случае расчета кристаллов малых молекул ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  и т. д.) методами ППДП/2 и ЧПДП [150].

Учитывая отмеченные принципиальные недостатки расчетов ССП в приближении ПДП, следует сделать вывод о том, что применение методов ПДП для расчета количественных характеристик супермолекул представляется малоэффективным. Такие расчеты могут быть, однако, полезны, когда сравниваются близкие по химической структуре димеры, и достаточно знать лишь относительные характеристики ММВ в этих димерах. Например, с их помощью осуществлено определение предпочтительной конфигурации сближающихся молекул в реакциях замещения или присоединения [156, 157], проведено сравнение качественных характеристик близких по строению комплексов [158].

Расчет расширенным методом Хюккеля (PMX) обычно приводит к неудовлетворительным результатам. Это связано с тем, что в PMX учитываются только компоненты ММВ, зависящие от интегралов перекрывания, которые на расстояниях, равных и меньших ван-дер-ваальсового радиуса, приводят к отталкиванию. В работе [159] результаты расчета комплекса  $(\text{N}_2)_2$  по PMX дополнялись расчетом дисперсионной энергии и в этом приближении в хорошем согласии с экспериментом были получены различные характеристики молекулярного кристалла  $\text{N}_2$ . Однако дальнейшего распространения такой подход не получил. Отметим также, что метод PMX довольно удачно применяется к расчету эксимеров к экскликсам [160, 161].

Можно избежать значительного нарушения баланса между компонентами  $E_{\text{вз}}$ , характерного для полуэмпирических расчетов ММВ в приближении супермолекулы, если полуэмпирический расчет ММВ выполнять по теории возмущений. В первых полуэмпирических расчетах по теории возмущений, посвященных ЭДА комплексам [82, 83, 162, 163, 164], принималось, что энергию ММВ можно представить в виде  $E_{\text{вз}} = E_{\text{обм}} + E_{\text{пз}} + E_{\text{эл-ст}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп}}$  (т. е. использовались результаты теории Маррелла и соавт. [31]). Теория Маррелла является основой выполняемых в настоящее время полуэмпирических расчетов ММВ в рамках теории возмущений. Можно выделить два подхода к оценке составляющих  $E_{\text{вз}}$ . Остановимся сначала на работах, в которых расчет различных составляющих  $E_{\text{вз}}$  выполняется на основе волновых функций изолированных молекул, полученных каким-либо одним методом (обычно методом ППДП/2). В [154] вычислялись приближенно все интегралы, входящие в выражения теории [31]. При этом пренебрегли дифференциальным перекрыванием между АО, относящимися к одной молекуле и учитывали перекрывание между АО разных молекул. В [165] для оценки межмолекулярных интегралов, содержащих дифференциальное пере-

ТАБЛИЦА 7

Энергетические характеристики ММВ, кДж/моль, для димера  $C_6H_6 \dots (CN)_2CO$ , полученные разными методами

| Метод               | $E_{\text{обм}}$ | $E_{\text{пз}}$ | $E_{\text{обм}} + E_{\text{пз}}$ | $E_{\text{эл-ст}}$ | $E_{\text{инд}}$ | $E_{\text{вз}} - E_{\text{дисп}}$ | $E_{\text{дисп}}$  | $E_{\text{вз}}$ | Ссылки |
|---------------------|------------------|-----------------|----------------------------------|--------------------|------------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------|--------|
| $R=0,30 \text{ нм}$ |                  |                 |                                  |                    |                  |                                   |                    |                 |        |
| STO-3G              | 28,7             | -6,5            | 22,2                             | -8,7               | -0,5             | 13,0                              | -9,0 <sup>a</sup>  | 4,0             | [87]   |
| ПЭ-1                | 18,5             | -7,8            | 10,7                             | -4,2               | -0,3             | 6,2                               | -10,5 <sup>a</sup> | -4,19           | [154]  |
| ПЭ-2                | 34,4             | -12,6           | 22,4                             | -6,3               | -1,7             | 14,4                              | -27,3 <sup>b</sup> | -12,9           | [188]  |
| $R=0,32 \text{ нм}$ |                  |                 |                                  |                    |                  |                                   |                    |                 |        |
| STO-3G              | 12,5             | -3,1            | 9,4                              | -6,1               | -0,4             | 2,9                               | -6,6               | -3,7            | [87]   |
| ПЭ-1                | 8,7              | -3,5            | 5,2                              | -2,3               | -0,2             | 2,7                               | -8,2               | -5,5            | [154]  |
| ПЭ-2                | 16,1             | -5,7            | 10,4                             | -5,5               | -1,3             | 3,6                               | -20,0              | -16,4           | [188]  |
| $R=0,36 \text{ нм}$ |                  |                 |                                  |                    |                  |                                   |                    |                 |        |
| STO-3G              | 2,1              | -0,6            | 1,5                              | -4,0               | -0,2             | -2,7                              | -3,7               | -6,4            | [87]   |
| ПЭ-1                | 1,8              | -0,7            | 1,1                              | -1,1               | -0,1             | -1,4                              | -5,3               | -5,3            | [154]  |
| ПЭ-2                | 3,3              | -1,2            | 2,1                              | -4,2               | -0,7             | -2,8                              | -11,3              | -14,1           | [188]  |

<sup>a</sup> Расчет  $E_{\text{дисп}}$  по теории возмущений в базисе из волновых функций.

<sup>b</sup> Расчет  $E_{\text{дисп}}$  через поляризуемости связей.

крыжение, приближение Малликена применяется на уровне АО, а в [166] это приближение применяется к МО. Такой прием существенно сокращает число двухэлектронных и одноэлектронных интегралов и упрощает структуру их подынтегральных выражений. При оценке оставшихся интегралов применяются приближения, характерные для методов ППДП/1 и ППДП/2.

Тщательный анализ возможных вариантов приближений был выполнен в работе [154], где показано, что применение приближения Малликена к МО приводит к более хорошим результатам, чем применение приближения Малликена к АО. В последнем случае рассчитанная энергия  $E_{\text{обм}}$  оказывается слишком большой. (В работе [154] отмечено, что для получения корректных результатов для системы  $C_6H_6 \dots C_6H_6$  и для некоторых других систем значение  $E_{\text{обм}}$  нужно уменьшить в 10 раз по сравнению с данными работы [165]!). В [154] приведена оптимальная совокупность приближений, обозначаемых нами ПЭ-1. Применение ПЭ-1 к димерам  $(H_2O)_2$  и  $C_6H_6 \dots (CN)_2CO$  приводит к результатам, близким к данным неэмпирических расчетов, выполненных в базисе STO-3G (табл. 6).

Приближенный расчет всех интегралов, необходимых для приложения теории Маррелла, выполнен также в работе [167], где рассмотрены комплексы нуклеотидных оснований с водородными связями. В работах [168—170], посвященных анализу взаимодействия молекул, содержащих кремний, волновые функции изолированных молекул, полученные методом ППДП/2, применялись для полуматематического вычисления всех интегралов, входящих в «симметричную» теорию возмущений [20]. В цитированных выше работах [154, 165—170] волновые функции изолированных молекул вычислялись методом ППДП/2, а затем применялась теория возмущений. В несколько иной форме теория возмущений используется в методе ВКВЛО [171, 172]. Анализ ММВ методом ВКВЛО в параметризации ППДП/2 дает гораздо лучшие результаты [173, 174], чем расчеты супермолекул по методу ППДП/2.

Во многих расчетах для оценки составляющих  $E_{\text{вз}}$  применяются различные приближения, соответствующие физической природе отдельных вкладов. В таких расчетах широко распространено представление составляющих  $E_{\text{вз}}$  в виде суммы членов, характеризующих взаимодействия между отдельными фрагментами молекул (атомами или группами атомов). Этот подход основан на возможности представить матрицу

плотности молекулы в виде суммы локальных зарядовых плотностей. В случае дальнодействующих составляющих  $E_{\text{эл-ст}}$ ,  $E_{\text{дисп}}$  и  $E_{\text{инд}}$  потенциал взаимодействия между локальными зарядовыми распределениями можно представить в виде мультипольного ряда и получить для этих составляющих мультипольные многоцентровые разложения, которые сводятся к упрощенным формулам. В частности, значение  $E_{\text{эл-ст}}$  обычно оценивается через энергию взаимодействия атомных мультиполей (вплоть до квадрупольных), а при расчете  $E_{\text{дисп}}$  ограничиваются диполь-дипольными членами и выражают  $E_{\text{дисп}}$  через тензор поляризуемостей связей и эффективные потенциалы ионизации. Энергию  $E_{\text{инд}}$  выражают через поляризуемости связей и атомные мультипольные моменты. При расчете  $E_{\text{эл-ст}}$  и  $E_{\text{инд}}$  атомные моменты вычисляются подходящим для этих целей полуэмпирическим методом (ППДП/2 или РМХ [175]), а значения поляризуемостей связей для расчета  $E_{\text{инд}}$  и  $E_{\text{дисп}}$  берутся из эксперимента. Анализ различных упрощенных выражений для дальнодействующих взаимодействий приведен в обзорах [18, 176, 177], а также в [178, 179].

Упрощенные формулы применяются также для расчета  $E_{\text{обм}}$ . Маррелл и соавт. [31] показали, что энергия  $E_{\text{обм}}$  двух одноэлектронных атомов может быть успешно аппроксимирована выражением  $CS^2/R$ , где  $S$  — интеграл перекрывания соответствующих атомных орбиталей. Для многоатомной системы используется выражение более общего вида  $\sum_a \sum_b C_{ab} S_{ab}^2 / R_{ab}$ , где  $a, b$  — атомные орбитали взаимодействующих молекул. Константы  $C_{ab}$  подбираются из сравнения с неэмпирическими расчетами [18, 180, 181]. Различные варианты упрощенных формул для  $E_{\text{обм}}$  обсуждаются в обзоре [18].

Для энергии  $E_{\text{из}}$  не существует формул, выражающих этот вклад в энергию  $E_{\text{из}}$  в виде суммы взаимодействий между локальными распределениями электронной плотности. Поэтому этот член часто не включают в расчеты по упрощенным формулам [181], или же оценивают его, как  $-|kS_{mn^*}|^2/hv_{mn^*}$  [83], где  $hv_{mn^*}$  — энергия перехода с переносом заряда,  $S_{mn^*}$  — интеграл перекрывания соответствующих МО, а коэффициент  $k$  зависит от химического строения взаимодействующих молекул [83].

Расчеты по упрощенным формулам (или, как их иногда называют, гибридные расчеты) проводились для различных систем. В частности, показано [83, 162], что стабильность ЭДА комплексов  $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{TЦЭ}$ ,  $n$ -ксилол  $\cdots \text{TЦЭ}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{NaI}$  определяется в основном величиной вкладов  $E_{\text{эл-ст}}$  и  $E_{\text{дисп}}$ . Эти выводы о силах, связывающих комплексы, согласуются с результатами неэмпирических расчетов ([46], см. табл. 5, 6).

Следует отметить также работу [162], в которой было получено хорошее согласие рассчитанных энергий связи в комплексах тетрацианэтилена с замещенными бензолами с экспериментальными данными. Во многих работах исследовано влияние дальнодействующих взаимодействий  $E_{\text{эл-ст}}$ ,  $E_{\text{инд}}$  и  $E_{\text{дисп}}$  между нуклеотидными основаниями на стабильность вторичной структуры нукleinовых кислот [179, 182]. Расчет дальнодействующих компонент выполнялся в двух вариантах: для случая водородной связи между нуклеотидными основаниями и при их «стэкинг»-укладке. В [183] получены энергии связи для ван-дер-ваальсовых димеров  $(\text{N}_2)_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  и  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , хорошо согласующиеся с экспериментальными значениями, однако выводы авторов [183] о структуре равновесных димеров  $(\text{N}_2)_2$  и  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  отличаются от данных неэмпирических расчетов [92—94]. Это вполне естественно, так как неэмпирический расчет выявил большое число структур, близких по энергии к наиболее энергетически выгодной, а полуэмпирический расчет не может учесть всех тонких различий между близкими по энергии димерами.

В работе [180] показано, что энергия кристаллической решетки бензола определяется главным образом двумя вкладами:  $E_{\text{дисп}}$  и  $E_{\text{обм}}$ . Калибровка параметров в упрощенных формулах для  $E_{\text{обм}}$ ,  $E_{\text{дисп}}$ ,  $E_{\text{инд}}$  позволила авторам работы [181] получить для димеров катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$

ТАБЛИЦА 7

Зависимость  $E_{\text{вз}}$  от расстояния  $R_{\text{O}-\text{O}}$  для димера  $(\text{H}_2\text{CO})_2$  в кДж/моль (данные работы [189])

| $R_{\text{O}-\text{O}}$ , нм | Конфигурация $S^a$         |                       | Конфигурация $P^a$    |      |
|------------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|------|
|                              | ненэмпирический метод ПЭ-2 | ненэмпирический метод | ненэмпирический метод | ПЭ-2 |
| 0,28                         | —                          | —                     | 4,1                   | 4,3  |
| 0,29                         | 9,5                        | 8,7                   | 1,4                   | 2,0  |
| 0,31                         | 1,9                        | 1,6                   | -0,1                  | -0,1 |
| 0,33                         | -1,6                       | -1,5                  | -1,1                  | -0,8 |
| 0,35                         | -3,0                       | -2,7                  | -1,3                  | -1,0 |
| 0,37                         | -3,4                       | -3,0                  | —                     | —    |

a Обозначение конфигураций см. на рис. 4.

и  $\text{NH}_4^+$  с  $\text{H}_2\text{O}$  результаты, эквивалентные данным ненэмпирических расчетов. С использованием этих параметров было успешно описано взаимодействие ионов с более сложными молекулами. Некоторые другие применения расчетов по упрощенным схемам описаны в [18].

Помимо полуэмпирических расчетов, в которых учитываются все интегралы, входящие в выражение для энергии  $E_{\text{вз}}$ , и расчетов по упрощенным формулам, существуют расчеты, комбинирующие эти два подхода. В работе [184] исследовался комплекс  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2$ .

При этом вклады  $E_{\text{инд}}$  и  $E_{\text{дисп}}$  вычислялись по упрощенным формулам, а при оценке значений  $E_{\text{обм}}$  и  $E_{\text{эл-ст}}$  учитывались все интегралы, входящие в соответствующие формулы из [31] — аналогично тому, как это делалось в работе [165]. Как и в [165], значение  $E_{\text{обм}}$  оказалось чрезмерно завышенным. В работах по расчету систем  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6 \dots \text{TЦЭ}$ , нафталин — ТЦЭ [185], (пиromеллитимид)<sub>2</sub> [186], вклады  $E_{\text{эл-ст}}$ ,  $E_{\text{инд}}$  и  $E_{\text{дисп}}$  вычислялись по упрощенным формулам, предложенным в работах [176, 179], а для расчета  $E_{\text{обм}}$  и  $E_{\text{пз}}$  использовались MO, найденные по PMX. С помощью этих MO в одноэлектронном приближении вычислялись значения вкладов  $E_{\text{обм}}$  и  $E_{\text{пз}}$  в соответствии с теорией Маррелла [31] (этую схему расчета обозначим ПЭ-2). Оправдал себя подход, примененный в работе [187] для анализа ЭДА комплексов типа ππ. Взаимодействие π-электронов учитывалось в явном виде, а взаимодействия σ-электронных остовов оценивалось через атом-атомные потенциалы; было получено

Рис. 4. Параллельная ( $S$ ) и перпендикулярная ( $P$ ) конфигурации димера формальдегида [189].

вполне удовлетворительное согласие с экспериментом.

Анализируя результаты полуэмпирических расчетов ММВ по теории возмущений, следует отметить, что удачный выбор приближений позволяет получить полезные сведения о характере ММВ: рассчитанные энергии связи и равновесные расстояния нередко оказываются близкими к экспериментальным, выводы о природе сил, стабилизирующих димеры, согласуются с данными ненэмпирических расчетов.

В табл. 6 сравниваются результаты расчетов димера  $\text{C}_6\text{H}_6 \dots (\text{CN})_2\text{CO}$  с учетом всех интегралов (приближение ПЭ-1 [154]) и расчетов по гибридной схеме ПЭ-2 с результатами ненэмпирических расчетов. Хотя ис-

пользуемые полуэмпирические методы сильно отличаются друг от друга, они дают результаты близкие к полученным неэмпирическим методом (исключение составляет дисперсионная энергия, значение которой получается сильно заниженным при расчете в минимальном базисе, независимо от того, является ли расчет неэмпирическим или полуэмпирическим).

Калибровка параметров в полуэмпирических схемах с целью приближения их результатов к результатам неэмпирических расчетов или к экспериментальным данным может обеспечить получение удовлетворительных в количественном отношении значений, и в этом случае полуэмпирические схемы могут быть использованы аналогично неэмпирическим парным потенциалам. Для этих целей лучше подходят расчеты по упрощенным формулам, так как в них, в отличие от расчетов с учетом всех интегралов, содержатся удобные для калибровки параметры. Примером такого подхода является упомянутая выше работа [181], в которой рассматривалось в рамках полуэмпирических методов взаимодействие катионов с молекулами воды и с некоторыми другими молекулами. В табл. 7 приведены результаты выполненного [189] расчета димера  $(\text{H}_2\text{CO})_2$  для случая антипараллельной и перпендикулярной конфигураций (рис. 4) в неэмпирическом варианте в базисе Колоса и полуэмпирическим методом по схеме ПЭ-2, в которой некоторые параметры калибровались по данным неэмпирических расчетов. Полуэмпирическая схема не только воспроизводит различие в энергиях ММВ в разных конфигурациях, но и приводит к результатам, количественно соглашающимся с данными неэмпирического расчета.

\* \* \*

Таким образом, информация, которую можно получить из расчетов ММВ, в существенной мере определяется размерами системы. Если взаимодействующие молекулы невелики (вода, этилен и т. д.) и реально проведение неэмпирических расчетов в базисах типа DZ, то можно получить удовлетворительные количественные результаты как для димера, так и для многочастичных систем.

Неэмпирические расчеты в ограниченных и минимальных базисах, которые могут быть выполнены для более сложных систем, дают ценные качественные результаты, однако их количественная надежность невелика и возможны заметные отклонения от хартри-фоковских или экспериментальных энергий связи (десятк процентов).

Полуэмпирические расчеты, безусловно, сохраняют свое значение в тех случаях, когда невозможны неэмпирические расчеты даже в минимальных базисах. С помощью полуэмпирических расчетов нередко удается добиться результатов, близких к экспериментальным данным; при соответствующей параметризации они позволяют получать результаты эквивалентные *ab initio* данным.

Современное состояние квантовохимических расчетов ММВ дает основание считать, что расчеты ММВ будут развиваться в двух направлениях: увеличение точности неэмпирических расчетов, что связано с развитием вычислительной техники, и создание гибких полуэмпирических схем, позволяющих воспроизводить экспериментальные и неэмпирические данные.

За время подготовки обзора к печати вышло две монографии [190, 191], посвященные анализу ММВ. Представляется также полезным упомянуть еще некоторые недавние работы. Влияние ошибки базисного набора (BSSE) на свойства взаимодействующих молекул рассматривается в [192], в работе [193] анализируется разложение  $E_{\text{вз}}^{\text{ССП}}$  на составляющие, а в [194] показано на примере  $(\text{HF})_2$ , что обменные взаимодействия второго порядка уменьшают  $E_{\text{дисп}}$  на 10%. Обменное отталкивание анализируется в работах [195, 196], в частности, в [195] на основании расчетов ССП взаимодействия между валентно-несвязанными атомами предлагаются простые атом-атомные потенциалы для  $E_{\text{обм}}$ .

В работе [197] неэмпирически в базисе 4-31G показано, что хлороформ может способствовать разрыву пептидных связей, и этим, возможно, объясняется его анестезирующее действие. В работах [198, 199] аддитивная полуэмпирическая схема [181] применяется для анализа взаимодействия биологически активных молекул с ионами. В [200] предлагается полуэмпирическая схема расчета ММВ, использующая разложение по обратным степеням межмолекулярного расстояния. В [201] на примере водородной связи и ионных пар сравниваются *ab initio* расчеты супермолекул и полуэмпирические расчеты по теории возмущений. Некоторые современные теоретические и экспериментальные проблемы ММВ рассмотрены в сборнике статей по ММВ [202].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жидомиров Г. М., Багатурьянц А. А., Абронин И. А. Прикладная квантовая химия. М.: Химия, 1979.
2. Цюлике Л. Квантовая химия. М.: Мир, 1976.
3. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972.
4. Слэтер Дж. Электронная структура молекул. М.: Мир, 1965.
5. Dunning T. H., Jr., Hay P. J. Modern Theoretical Chemistry, v. 4. Ed. Schaefer III H. F., New York: Plenum Press, 1977, p. 1.
6. Клементи Э. Ж. структ. химии, 1969, т. 19, с. 354.
7. Hehre W., Stewart R. F., Pople J. A. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 2657.
8. Ditchfield R., Hehre W. J., Pople J. A. Ibid., 1971, v. 54, p. 724.
9. Hariharan P. C., Pople J. A. Theor. Chim. Acta, 1973, v. 28, p. 213.
10. Bertolini P., Wahl A. C. Phys. Rev. Letters, 1970, v. 25, p. 991.
11. Hobza P., Zahradník R. Weak Intermolecular Interactions in Chemistry and Biology. Prague: Academia, 1980, p. 32.
12. Boys S. F., Bernardi F. Mol. phys., 1970, v. 19, p. 553.
13. Morokuma K. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 1236.
14. Kitaura K., Morokuma K. Int. J. Quantum Chem., 1976, v. 10, p. 325.
15. Dreyfus M., Pullman A. Theor. Chim. Acta, 1970, v. 19, p. 20.
16. Kollman P. A., Allen L. C. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 5085.
17. Margenau H., Kestner N. R. Theory of Intermolecular Forces. Oxford: Pergamon Press, 1969.
18. Клаверье П. В кн.: Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров. Ред. Пюльман Б., М.: Мир, 1981, с. 99.
19. Каплан И. Г., Родимова О. Б. Успехи физ. наук, 1978, т. 126, с. 403.
20. Basilevsky M. V., Berenfeld M. M. Int. J. Quantum Chem., 1972, v. 6, p. 23.
21. Gouyet J. F. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 3690.
22. Van der Avoird A. Ibid., 1967, v. 47, p. 3649.
23. Murrell J. M., Shaw G. Ibid., 1967, v. 46, p. 1768.
24. Musher I. J., Amos A. T. Phys. Rev., 1967, v. 164, p. 31.
25. Chipman D. M., Bowman J. D., Hirshfelder J. O. J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 2830.
26. Jeziorski B., Kolos W. Int. J. Quantum Chem., 1977, v. 12, Suppl. 1, p. 91.
27. Jeziorski B., Szalewicz K., Chalasinski G. Int. J. Quantum Chem., 1978, v. 14, p. 271.
28. Chalasinski G., Jeziorski B. Mol. Phys., 1974, v. 27, p. 649.
29. Daudey J. P. Int. J. Quantum Chem., 1974, v. 8, p. 29.
30. Jeziorski B., van Hemert M. Mol. Phys., 1976, v. 31, p. 713.
31. Murrell J. N., Pandic M., Williams D. R. Proc. Roy. Soc. (London), 1965, v. A284, p. 566.
32. Stone A. J., Erskine R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 7185.
33. Шустер П. В кн.: Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров. Ред. Пюльман Б. М.: Мир, 1981, с. 489.
34. Joesten M. D., Schaad L. J. Hydrogen Bonding. New York: Marcel Dekker, 1974.
35. Булычев В. П., Соколов Н. Д. В кн.: Водородная связь. М.: Наука, 1981, с. 10.
36. Kollman P. A., Allen L. C. Chem. Rev., 1972, v. 72, p. 283.
37. Kollman P. A. Modern Theoretical Chemistry, v. 4, Ed. Schaefer III H. F. New York: Plenum Press, 1977, p. 109.
38. Dyke T. R., Muenter J. S. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 2929.
39. Popkie H., Kistenmacher H., Clementi E. Ibid., 1973, v. 59, 1325.
40. Diercksen G. H. F., Kraemer W. P., Roos B. O. Theor. Chim. Acta, 1975, v. 36, p. 249.
41. Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E., Watts R. O. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 4455.
42. Umezawa H., Morokuma K. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1316.
43. Kolos W. Theor. Chim. Acta, 1980, v. 54, p. 187.
44. Kolos W., Ranghino G., Clementi E., Novaro O. Int. J. Quantum Chem., 1980, p. 17, p. 429.
45. Umezawa H., Morokuma K. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7208.
46. Morokuma K. Acc. Chem. Res., 1977, v. 10, p. 294.
47. Pullman B., Pullman A. Theor. Chim. Acta, 1979, v. 50, p. 317.
48. Pullman A., Perahia D. Ibid., 1978, v. 48, p. 29.

49. Pullman B., Pullman A., Berthod H., Gresh N. *Ibid.*, 1975, v. 40, p. 93.  
 50. Dreyfus M., Maigret B., Pullman A. *Ibid.*, 1970, v. 17, p. 109.  
 51. Pullman A., Pullman B. *Quant. Rev. Biophys.*, 1975, v. 7, p. 505.  
 52. Port G. N., Pullman A. *FEBS Letters*, 1972, v. 37, p. 70.  
 53. Orita Y., Pullman A. *Theor. Chim. Acta*, 1974, v. 46, p. 251.  
 54. Pullman A., Alagone G., Tomasi J. *Ibid.*, 1974, v. 33, p. 87.  
 55. Alagone G., Pullman A., Scrocco E., Tomasi J. *Int. J. Peptide Protein Res.*, 1973, p. 251.  
 56. Metyl B., Pullman A. *Theor. Chim. Acta*, 1969, v. 13, p. 278.  
 57. Pullman A., Berthod H., Giessner-Prettre C., Hinton J. F., Harpool D. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 3991.  
 58. Orita Y., Pullman A. *Theor. Chim. Acta*, 1977, v. 45, p. 257.  
 59. Orita Y., Ando A., Abe H., Yamabe S., Berthod H., Pullman A. *Theor. Chim. Acta*, 1979, v. 54, p. 73.  
 60. Berthod H., Pullman A. *J. Comput. Chem.*, 1981, v. 2, p. 87.  
 61. Pullman A. In: *Quantum Theory Chemistry Reactions: The Supermolecular Approach to the Solvation Problem*. Ed. Pullman B. Reidel, Dordrecht, 1981.  
 62. Berthod H., Pullman A., Hinton J. F., Harpool D. *Theor. Chim. Acta*, 1980, v. 57, p. 63.  
 63. Shipman L. L., Cristoffersen R. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 4733.  
 64. Johansson A., Kollman P., Rothenberg S., McKelvey J. *Ibid.*, 1974, v. 96, p. 3794.  
 65. Hinton J. F., Harpool R. D. *Ibid.*, 1977, v. 99, p. 349.  
 66. Mehler A. *Ibid.*, 1980, v. 102, p. 4051.  
 67. Yamabe S., Kitaura K., Nishimoto K. *Theor. Chim. Acta*, 1978, v. 47, p. 111.  
 68. Smit P. H., Derissen J. L., van Duijneveldt F. B. *Mol. Phys.*, 1979, v. 37, p. 501.  
 69. Smit P. H., Derissen J. L., van Duijneveldt F. B. *Ibid.*, 1979, v. 37, p. 521.  
 70. Curtiss L. A. *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp.*, 1977, v. 11, p. 459.  
 71. Morokuma K., Wipff G. *Chem. Phys. letters*, 1980, v. 74, p. 400.  
 72. Del Bene J. E. *J. Comput. Chem.*, 1981, v. 2, p. 416.  
 73. Del Bene J. E. *Ibid.*, 1981, v. 2, p. 422.  
 74. Latajka A., Szczesniak M. M., Ratajczak H., Orville-Thomas W. J. *Ibid.*, 1980, v. 1, p. 417.  
 75. Lumbroso H., Pappalardo G. C. *Int. J. Quantum Chem.*, 1980, v. 18, p. 89.  
 76. Karlstrom G. *Mol. Phys.*, 1980, v. 41, p. 941.  
 77. Jean Y., Volatron F. *Chem. Phys.*, 1980, v. 53, p. 95.  
 78. Jorgensen W. L., Ibrahim M. J. *Comput. Chem.*, 1981, v. 2, p. 7.  
 79. Otto P., Ladik J. *Chem. Phys.*, 1975, v. 8, p. 192.  
 80. Otto P., Ladik J. *Ibid.*, 1977, v. 9, p. 209.  
 81. Mulliken R. S., Person W. B. *Molecular Complexes. A Lecture and Reprint Volume*. New York: Wiley, 1969.  
 82. Lippert J. L., Hanna M. W., Trotter P. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, p. 4035.  
 83. Hanna M. W. *Ibid.*, 1968, v. 90, p. 285.  
 84. Lucchese R. R., Schaefer H. F. *Ibid.*, 1975, v. 97, p. 7205.  
 85. Lucchese R. R., Haber K., Schaefer H. F. *Ibid.*, 1976, v. 98, p. 7617.  
 86. Lathan W. A., Morokuma K. *Ibid.*, 1975, v. 97, p. 3615.  
 87. Lathan W. A., Pack G. R., Morokuma K. *Ibid.*, 1975, v. 97, p. 6624.  
 88. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. *Донорно-акцепторная связь*. М.: Химия, 1973, с. 162.  
 89. Kolos W. *Theor. Chim. Acta*, 1979, v. 51, p. 219.  
 90. Otto P., Ladik J. *Int. J. Quantum Chem.*, 1980, v. 18, p. 1143.  
 91. Wormer P. E. S., van der Avoird A. *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 62, p. 3326.  
 92. Wasiutynsky T., van der Avoird A., Berns R. M. *Ibid.*, 1978, v. 69, p. 5288.  
 93. Berns R. M., van der Avoird A. *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, p. 6107.  
 94. Van der Avoird A., Wormer P. E. S., Mulder F., Berns R. M. In: *Topics in Current Chemistry, Van der Waals Systems*. Berlin: Springer-Verlag, 1980, p. 1.  
 95. Kolos W., Corongini G., Clementi E. *Int. J. Quantum Chem.*, 1980, v. 17, p. 775.  
 96. Kollman. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 2974.  
 97. Волькенштейн М. В., Голованов И. Б., Научитель В. В., Соболев В. М., Егунов С. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 876.  
 98. Weinstein H., Osman R., Edwards W. D., Green J. P. *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Biol. Symp.*, 1978, v. 5, p. 449.  
 99. Osman R., Topiol S., Weinstein H. *Chem. Phys. Letters*, 1980, v. 73, p. 399.  
 100. Osman R., Topiol S., Weinstein H. *J. Comput. Chem.*, 1981, v. 2, p. 73.  
 101. Van Duijnen P. T., Thole B. T., Broer R., Nieuwpoort W. C. *Int. J. Quantum Chem.*, 1980, v. 17, p. 651.  
 102. Kollman P., Hayes D. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 2955.  
 103. Cavallone F., Clementi E. *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 63, p. 4304.  
 104. Hobza P., Carsky P., Zahradnik R. *Int. J. Quantum Chem.*, 1979, v. 16, p. 257.  
 105. Hobza P., Zahradnik R. *Topics Curr. Chem.*, 1980, v. 93, p. 54.  
 106. Hobza P., Carsky P., Zahradnik R. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1979, v. 44, p. 3458.  
 107. Hobza P., Mulder F., Sandorfy C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 1360.  
 108. Clementi E. *Lecture Notes in Chemistry: Determination of Liquid Water Structure, Coordination Numbers for Ions and Solvation for Biological Molecules*. Berlin: Springer-Verlag, 1976, v. 2.  
 109. Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E. *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 58, p. 1689.

110. Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E. *Ibid.*, 1973, v. 58, p. 5627.  
 111. Corongiu G., Clementi E. *Ibid.*, 1978, v. 69, p. 4885.  
 112. Clementi E., Corongiu G., Jonsson B. *Ibid.*, 1980, v. 72, p. 260.  
 113. Clementi E., Cavallone F., Scordamaglia R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 5531.  
 114. Clementi E., Corongiu G., Ranghino G. *J. Chem. Phys.*, 1981, v. 74, p. 578.  
 115. Carozzo L., Corongiu G., Petrungolo C., Clementi E. *Ibid.*, 1978, v. 68, p. 787.  
 116. Ragazzi M., Ferro D., Clementi E. *Ibid.*, 1979, v. 70, p. 1040.  
 117. Scordamaglia R., Cavallone F., Clementi E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 5545.  
 118. Corongiu G., Clementi E. *Gazz. Chim. Ital.*, 1978, v. 108, p. 687.  
 119. Clementi E., Corongiu G., Lelj F. *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 70, p. 3726.  
 120. Clementi E., Barsotti R. *Chem. Phys. Letters*, 1978, v. 59, p. 21.  
 121. Clementi E., Kistenmacher H., Kolos W., Romano S. *Theor. Chim. Acta*, 1980, v. 55, p. 257.  
 122. Watts R. O., Clementi E., Fromm J. *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 61, p. 2250.  
 123. Watts R. O., Clementi E., Fromm J. *Ibid.*, 1975, v. 62, p. 1338.  
 124. Clementi E., Corongiu G. *Ibid.*, 1980, v. 72, p. 3979.  
 125. Clementi E., Corongiu G. *Biopolymers*, 1979, v. 18, p. 2431.  
 126. Clementi E., Corongiu G. *Int. J. Quantum Chem.*, 1979, v. 16, p. 897.  
 127. Romano S., Clementi E. *Gazz. Chim. Ital.*, 1978, v. 108, p. 319.  
 128. Clementi E., Romano S. *Int. J. Quantum Chem.*, 1980, v. 17, p. 1007.  
 129. Ranghino G., Scordamaglia R., Clementi E. *Chem. Phys. Letters*, 1977, v. 49, p. 218.  
 130. Ranghino G., Clementi E. *Gazz. Chim. Ital.*, 1978, v. 108, p. 157.  
 131. Clementi E., Corongiu G., Jonsson B., Romano S. *FEBS Letters*, 1979, v. 100, p. 313.  
 132. Clementi E. *Lecture Notes in Chemistry: Computational Aspects for Large Chemical Systems*. Berlin: Springer-Verlag, 1880.  
 133. Jorgensen W. L., Cournoyer M. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 4942.  
 134. Jorgensen W. L. *Ibid.*, 1978, v. 100, p. 7824.  
 135. Jorgensen W. L. *Ibid.*, 1979, v. 101, p. 2011.  
 136. Jorgensen W. L. *Ibid.*, 1979, v. 101, p. 2016.  
 137. Jorgensen W. L. *Ibid.*, 1981, v. 103, p. 335.  
 138. Jorgensen W. L. *Ibd.*, 1981, v. 103, p. 341.  
 139. Huiszoon C., Mulder F. *Mol. phys.*, 1979, v. 38, p. 1497.  
 140. Huiszoon C., Mulder F. *Ibid.*, 1980, v. 40, p. 247.  
 141. Mulder F., van Dijk G., Huiszoon C. *Ibid.*, 1979, v. 38, p. 577.  
 142. Mulder F., Huiszoon C. *Ibid.*, 1977, v. 34, p. 1215.  
 143. Williams D. E. *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 47, p. 4680.  
 144. Hinchliffe A., Bounds D. G., Klein M. L., McDonald I. R., Righini R. *Ibid.*, 1981, v. 74, p. 1211.  
 145. Alagona G., Tani A. *Ibid.*, 1981, v. 74, p. 3980.  
 146. Staemmler V. *Chem. Phys.*, 1975, v. 7, p. 17.  
 147. Dill S. D., Allen L. C., Topp W. C., Pople J. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 7220.  
 148. Chesnut D. B., Wormer P. F. S. *Theor. Chim. Acta*, 1971, v. 20, p. 250.  
 149. Herndon W. C., Fener J., Mitchell R. E. *Chem. Commun.*, 1971, p. 435.  
 150. Hashimoto M., Isobe T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1974, v. 47, p. 40.  
 151. Kollman P. A., Allen L. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, v. 92, p. 753.  
 152. Ohta T., Fujikawa T., Kuroda H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1974, v. 47, p. 2115.  
 153. Klopman G., Andreozzi P., Hopfinger A. J., Kikuchi O., Dewar M. J. S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 6266.  
 154. Pack G. R., Loew G. H., Yamabe S., Morokuma K. *Int. J. Quantum. Chem.: Quantum Biol. Symp.*, 1978, v. 5, p. 417.  
 155. Grein F., Weiss K. *Theor. Chim. Acta*, 1974, v. 34, p. 315.  
 156. Inagaki S., Yamabe S., Fujimoto H., Fukui K. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1972, v. 45, p. 3510.  
 157. Зубков В. А., Кудрявцев В. В., Котон М. М. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, стр. 1009.  
 158. Mo O., Yznes M., Fernandez-Alonso J. I. *J. Phys. Chem.*, 1975, v. 79, p. 137.  
 159. Zunger A. *Mol. Phys.*, 1974, v. 28, p. 713.  
 160. Chesnut D. B., Friitchie C. J., Simmons H. E. *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, p. 1127.  
 161. Зубков В. А. Теор. эксперим. химия, 1977, т. 14, стр. 527.  
 162. Mantione M. J. *Theor. Chim. Acta*, 1969, v. 15, p. 141.  
 163. Hanna M. W., Williams D. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 5338.  
 164. Schug J. C., Dyson M. C. *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 58, p. 297.  
 165. Fueno T., Magase S., Tatsumi K., Yamaguchi K. *Theor. Chim. Acta*, 1972, v. 26, p. 43.  
 166. Fujita H., Imamura A., Nagata C. *J. Theor. Biol.*, 1974, v. 45, p. 411.  
 167. Sokolski W. A., Chojnacki H. *Int. J. Quantum Chem.*, 1978, v. 18, p. 679.  
 168. Конопля М. М., Погорелый В. К. Теор. эксперим. химия, 1980, т. 16, с. 12.  
 169. Горлов Ю. И., Конопля М. М., Чуйко А. А. Там же, 1980, т. 16, с. 333.  
 170. Горлов Ю. И., Конопля М. М., Фурман В. И., Чуйко А. А. Там же, 1979, т. 15, с. 446.  
 171. Diner S., Malrieu J. P., Claverie P. *Theor. Chim. Acta*, 1969, v. 13, p. 1.  
 172. Diner S., Malrieu J. P., Claverie P. *Ibid.*, 1969, v. 13, p. 18.  
 173. Lochman R. *Int. J. Quantum Chem.*, 1977, v. 12, p. 851.  
 174. Lochman R., Hobza P. *Ibid.*, 1979, v. 15, p. 73.  
 175. Rein R., Clarke G. A., Harris F. E. In: *Quantum Aspects of Heterocyclic Compounds*

- in Chemistry and Biochemistry. Eds. Bergman E. D., Pullman B. Jerusalem: Israel Acad. Sci. Humanities, 1970, p. 86.
176. Rein R. Adv. Quant. Chem., 1975, v. 7, p. 335.
  177. Sudhindra B. S. J. Indian Inst. Sci., 1977, v. 59, p. 143.
  178. Рейн Р. В кн.: Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров. Ред. Плюльман Б. М.: Мир, 1981, с. 414.
  179. Rein R., Claverie P., Pollak M. Int. J. Quantum Chem., 1968, v. 2, p. 129.
  180. Banerjee K., Salem L. Mol. Phys., 1966, v. 11, p. 405.
  181. Gresh N., Claverie P., Pullman A. Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp., 1979, v. 13, p. 244.
  182. Данилов В. И., Кудрицкая З. Г., Препринт 74-113 Р ИТФ АН УССР. Киев, 1974.
  183. Havlas Z., Hobza P., Zahradník R. Coll. Czech. Chem. Communis., 1978, v. 43, p. 1356.
  184. Cook E. G., Schug J. C. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, 1973.
  185. Колегов Б. И., Зубков В. А., Бирштейн Т. М. Ж. структ. химии, 1980, т. 21, в. 6, с. 43.
  186. Зубков В. А., Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г. Высокомолек. соед., 1980, т. A22, с. 2706.
  187. Basilevsky M. V., Weinberg N. N., Zhulin V. M. Theor. Chim. Acta, 1981, v. 59, p. 373.
  188. Зубков В. А. Тезисы VI Симпозиума по межмолекулярным взаимодействиям и конформациям молекул. Вильнюсский гос. ун-т, Вильнюс, 1982, с. 157.
  189. Зубков В. А., Колегов Б. И., Якиманский А. В., Панин А. И. Ж. структ. химии в печати.
  190. Maitland G. Intermolecular Forces: Their Origin and Determination. New York: Oxford University, 1981.
  191. Politzer P., Truhlar D. G. Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials. New York: Plenum, 1981.
  192. Kalsstrom G., Sadley A. J. Theor. Chim. Acta, 1982, v. 61, p. 1.
  193. Molino L. M., Conadei E. Ibid., 1981, v. 60, p. 299.
  194. Chalasinski G. Chem. Phys. Letters, 1982, v. 86, p. 165.
  195. Bohm H.-J., Ahlrichs R. J. Chem. Phys., 1982, v. 77, p. 2028.
  196. Петренко А. Н., Счастнев П. В. Ж. структ. химии, 1982, т. 23, с. 22.
  197. Hobza P., Mulder F., Snijders C. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 925.
  198. Gresh N., Pullma A. Int. J. Quantum Chem., 1982, v. 22, p. 709.
  199. Gresh N., Claverie P., Pullman A. Ibid., 1982, v. 22, p. 199.
  200. Fraga S. J. Comput. Chem., 1982, v. 3, p. 329.
  201. Rein R., Shibata M. In: Intermolecular Forces. Ed. Pullman B. Reidel, Dordrecht, 1981.
  202. Discuss. Faraday Soc., 1982, v. 73.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР, Ленинград