

Структура органических молекул в кристаллах: моделирование с использованием электростатического потенциала

А.В.Яценко

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0898

Рассмотрены работы, посвященные моделированию влияния кристаллической упаковки на электронную и пространственную структуру органических молекул в молекулярных кристаллах путем включения в гамильтониан отдельной молекулы внешнего потенциала, создаваемого кристаллическим окружением. Сопоставлены различные способы представления распределения заряда в молекуле в виде атомных точечных зарядов и атомных мультиполей, обоснована необходимость эмпирической коррекции молекулярного электростатического потенциала, получаемого в расчетах методом Хартри–Фока и в полуэмпирических расчетах. Проанализированы методики модификации гамильтониана. Обсуждены пределы применимости рассматриваемого подхода при моделировании специфических межмолекулярных взаимодействий (водородных связей). Приведены примеры использования методов, основанных на применении электростатического потенциала, для расчета энергии кристаллических упаковок, моделирования конформаций молекул в кристаллах, а также моделирования электронных возбуждений. Показано, как результаты расчетов электронной структуры молекул в кристаллах используются для систематизации кристаллических структур, в частности для сравнения структур полиморфных модификаций. Библиография — 117 ссылок.

Оглавление

I. Введение	575
II. Электростатический потенциал кристалла: два определения	576
III. Вычисление электростатического потенциала и модификация гамильтониана молекулы	576
IV. Поляризация молекул в кристаллах и энергия кристаллических упаковок	578
V. Конформации молекул в кристаллах	580
VI. Влияние кристаллической упаковки на энергию электронных переходов	581

I. Введение

В настоящее время для моделирования пространственной и электронной структуры молекул широко применяют различные методы квантовой химии. Стали уже рутинными расчеты *ab initio* молекул, содержащих 15–25 атомов элементов второго периода, с использованием расширенных базисов и с учетом электронных корреляций по методу Меллера–Плессета.¹ Метод функционала плотности (Density Functional Theory (DFT)) требует меньших затрат вычислительных ресурсов, но для решения некоторых задач он неприменим.² Для расчета систем, содержащих до нескольких сотен атомов, используют полуэмпирические методы.^{3,4} Однако исследователей интересуют свойства не только изолированных молекул, но и молекул, находящихся в конденсированных фазах, т.е. в растворах, кристаллах, аморфных пленках и т.д., поэтому в последние 15 лет интенсивно развивались методы, позволяющие учитывать в квантово-химических расчетах влияние среды.

Особенно большой прогресс следует отметить в области моделирования взаимодействий между молекулами растворенного вещества и растворителя. В таких исследованиях применяют два подхода, позволяющие сократить продолжительность расчетов до приемлемого уровня. В соответствии с одним из этих подходов используют гибридное описание системы: квантово-механическое для центральной молекулы и молекулярно-механическое для молекул растворителя.⁵ В соответствии с другим подходом сольватное окружение молекулы представляют в виде диэлектрического континуума.^{6,7} Примечательно, что даже с помощью простой континуальной модели, не учитывающей специфических взаимодействий между молекулой растворенного вещества и ее первой сольватной оболочкой, можно достаточно точно предсказать энергии сольватации ряда молекулярных ионов, а также, например, объяснить причину существования молекулы глицина в водном растворе в виде цвиттер-иона.⁸ Кроме того, континуальные модели используют для расчета сольватохромных эффектов.^{9–11}

Учитывая наличие дальнего порядка в кристаллах, можно предположить, что дальнедействующие электростатические силы в них играют еще более важную роль, чем в растворах. При этом многочисленные теоретические и методические приемы, разработанные для сольватных моделей, могут быть применены и к кристаллическому состоянию.

Последовательный квантово-механический подход предполагает определение зонной структуры кристалла в перио-

А.В.Яценко. Доктор химических наук, старший научный сотрудник Химического факультета МГУ. Телефон: (095) 939–5089, e-mail: yatsenko@struct.chem.msu.ru
Область научных интересов: органическая кристаллохимия.

Дата поступления 30 января 2004 г.

дических граничных условиях.^{12, 13} Для этой цели существуют компьютерные программы расчетов методами Хартри–Фока (HF),¹⁴ DFT,¹⁵ а также полуэмпирическими¹⁶ методами. В органической кристаллографии такой подход не получил широкого распространения, вероятно, по двум причинам: во-первых, на зонные расчеты уходит намного больше времени, чем на расчеты изолированных молекул; во-вторых, существуют определенные сложности при сопоставлении результатов зонных расчетов кристаллов и расчетов изолированных молекул. Однако в большинстве случаев электронная структура молекул в кристаллах принципиально не отличается от структуры изолированных молекул, поэтому эффект межмолекулярных взаимодействий можно учесть путем включения внешнего электростатического потенциала (ЭП) в молекулярный гамильтониан. Последнее, конечно, несправедливо для кристаллов молекулярных комплексов с переносом заряда, а также гомомолекулярных стопочных структур органических фотопроводников, но даже в этих случаях при расчете энергетических зон обычно можно ограничиться одномерным представлением,¹⁷ тогда как межтопочные взаимодействия могут быть описаны в терминах внешнего потенциала.

Настоящий обзор посвящен методам расчета электростатических взаимодействий в молекулярных органических кристаллах, а также использованию этих методов для расчета энергии кристаллической упаковки и моделирования пространственной и электронной структуры молекул в кристаллах, включая зависимость цвета кристаллов от упаковки молекул.¹⁸

II. Электростатический потенциал кристалла: два определения

Электростатический потенциал кристалла может быть определен как потенциал, действующий на бесконечно малый точечный заряд, внесенный в кристаллическую решетку. В каждой точке пространства с координатами r он является скалярной функцией $\varphi(r)$, которая зависит от распределения зарядовой плотности $\sigma(r)$

$$\varphi(r) = \int_V \frac{\sigma(r')}{|r - r'|} dr', \quad (1)$$

где интегрирование проводится по всему объему V кристалла.

Зарядовая плотность $\sigma(r)$ имеет ядерную и электронную составляющие

$$\sigma(r) = \left[\sum_i Z_i \delta(r - R_i) \right] - \rho(r), \quad (2)$$

где Z_i и R_i — соответственно заряд и координаты i -го атомного ядра, δ — дельта-функция, $\rho(r)$ — электронная плотность.¹⁹ Если кристалл имеет конечные размеры, то выражение для $\varphi(r)$ должно включать также потенциал φ_0 , который определяется формой и структурой поверхности кристалла.²⁰ Распределение $\varphi(r)$ в кристалле может быть получено, например, в электронографическом эксперименте.²¹

Иное определение электростатического потенциала дает энергетический подход. В атом-атомном приближении полная энергия молекулярного кристалла может быть представлена как

$$E = E_{r-d} + E_e, \quad (3)$$

где E_{r-d} — сумма энергий отталкивания заполненных электронных оболочек и дисперсного притяжения атомов между всеми молекулами в кристалле, E_e — суммарная энергия кулоновского межмолекулярного взаимодействия.²²

Первое слагаемое в формуле (3) определяют с использованием эмпирических парных потенциалов 6–12 или 6–exp, второе слагаемое рассчитывают из распределения зарядовой плотности в молекуле, заданного формулой (2):

$$E_e = - \sum_i \sum_j \iint_V \frac{\sigma_i(r_1) \sigma_j(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2, \quad (4)$$

где интегрирование проводится по всему объему кристалла V , а суммирование — по всем парам молекул в кристалле ($i < j$). Выражение для E_e можно переписать в виде

$$E_e = -N \int_V U(r) \sigma_A(r) dr, \quad (5)$$

где N — число молекул в кристалле, а $U(r)$ — электростатический потенциал, в котором находится молекула А, создаваемый всеми остальными $N-1$ молекулами кристалла. Иногда, чтобы отличать потенциал $\varphi(r)$ от потенциала $U(r)$, последний называют потенциалом Маделунга (см.²³).

Исследования топологических особенностей распределения $\varphi(r)$ в различных кристаллах дают важную информацию об электрическом поле внутри кристалла,^{24, 25} в частности об особенностях межмолекулярных взаимодействий. Однако предметом настоящего обзора является только потенциал $U(r)$, причем внимание акцентировано на методах его вычисления и включения в квантово-химические расчетные схемы.

III. Вычисление электростатического потенциала и модификация гамильтониана молекулы

Наиболее простой способ моделирования электростатического взаимодействия молекулы с ее кристаллическим окружением состоит в непосредственном включении в молекулярный гамильтониан набора точечных зарядов (от нескольких десятков до нескольких сотен), расположенных вокруг молекулы. Это не вызывает существенного увеличения продолжительности расчетов, так как возрастает только число одно-электронных интегралов. Впервые такая техника была использована более 30 лет назад²⁶ для моделирования методом HF искажения структуры иона H_3O^+ в кристаллах $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для учета влияния окружения в цитируемой работе задавали 50 точечных зарядов, расположенных на ван-дер-ваальсовой поверхности молекулярного иона. Аналогичный подход был применен при исследовании кристаллов цианоформамида:²⁷ атомы 8 молекул первого окружения были представлены 84 точечными зарядами, значения которых обновлялись в каждом цикле самосогласования поля (ССП). В настоящее время возможность использования точечных зарядов предоставляют такие популярные программы для неэмпирических расчетов, как Gaussian, Gamess и ADF.

Поскольку ряд (4) сходится очень медленно, при вычислении решеточных сумм в кристаллографии обычно используют метод Эвальда.²⁸ Применительно к HF-расчетам метод Эвальда модифицирован таким образом, что получаемые «парные константы Маделунга» используют для модификации кулоновских интегралов без переопределения решеточных сумм в каждом цикле СПП.^{29, 30}

Отметим, что точное определение ЭП необходимо для вычисления электростатического вклада в энергию кристаллической решетки, тогда как изменение структуры молекулы в кристалле вызывается в первую очередь градиентом потенциала в ее пределах. Ряд в выражении для градиента потенциала сходится намного быстрее, чем ряд (4), причем скорость сходимости сильно зависит от пространственной

группы симметрии кристалла. Поэтому в некоторых случаях учет влияния только ближайших соседей (в пределах 10–20 Å) приводит к достаточно точным результатам, которые практически не улучшаются при включении в расчет более удаленных молекул.³¹ Однако для кристаллов, состоящих из молекул с большими дипольными моментами, а также для нецентросимметричных пространственных групп ошибка обрыва ряда возрастает. В этих случаях для достижения удовлетворительной точности расчета бывает необходимо проводить суммирование в пределах сферы радиусом 100–200 Å.³²

В ранних работах^{26,27,33} ЭП кристалла вычисляли с использованием точечных атомных зарядов, определяемых расчетным путем по методу Малликена. В настоящее время общепризнано, что маллиkenовские заряды непригодны для расчета молекулярного электростатического потенциала (МЭП)^{34,35} и не воспроизводят дипольные моменты молекул,³⁶ поэтому получили развитие различные альтернативные схемы представления зарядовой плотности в молекуле. В молекулярной механике широко используют заряды, получаемые путем подгонки к МЭП, вычисляемому из распределения зарядовой плотности,^{37,38} однако для больших молекул эта задача плохо обусловлена. Предложена также процедура эмпирической коррекции маллиkenовских зарядов, получаемых в полуэмпирических (Austin Model 1 (AM1),³⁹ Parameterization 3 (PM3),⁴⁰ Intermediate Neglecting of Differential Overlap-Spectroscopic Parametrization (INDO/S)⁴¹) и неэмпирических расчетах, параметризованная с использованием экспериментальных значений дипольных моментов малых органических молекул.^{42,43} Авторы этой процедуры предполагали не только преодолеть недостатки, вытекающие из самого определения маллиkenовских зарядов, но и в значительной степени компенсировать систематические ошибки, присущие полуэмпирическим методам и методу HF, а также ошибки в расчетах DFT, вызванные ограниченностью базиса. Действительно, для исходной выборки из 198 малых молекул указанная процедура воспроизводит экспериментальные значения дипольных моментов со среднеквадратичной ошибкой 0.25–0.17 Д (в зависимости от использованного квантово-химического метода), что в полтора–два раза меньше, чем при расчете дипольных моментов непосредственно из распределения зарядовой плотности. Однако за пределами выборки, использованной для параметризации, эффективность коррекции снижается. Например, вследствие того что выборка не содержала ни одного нитросоединения, указанная процедура не только не компенсирует характерное для методов AM1 и PM3 завышение дипольных моментов соединений, содержащих группу NO₂, но даже увеличивает расчетные дипольные моменты таких молекул.⁴⁴

Отметим, что при расчетах дипольных моментов молекул, состоящих только из атомов элементов первого и второго периодов, методы AM1 и PM3 не уступают по точности неэмпирическим методам, требующим намного больших вычислительных ресурсов. Исключение составляют только нитрилы и нитросоединения: дипольные моменты, найденные с использованием полуэмпирических методов, для нитрилов систематически занижены на 0.7–0.9 Д, а для нитросоединений — завышены на 0.6–0.8 Д. Значения дипольных моментов, определенные полуэмпирическими расчетами, коррелируют с данными неэмпирических расчетов, учитывающих корреляционные эффекты,[†] даже лучше, чем

дипольные моменты, полученные в HF-расчетах.⁴⁴ Поэтому для вычисления МЭП органических молекул без потери точности можно использовать полуэмпирические волновые функции с эмпирической коррекцией для нитрилов и нитросоединений.³² Однако дипольные моменты молекул, содержащих атомы серы, фосфора и хлора, определяются полуэмпирическими методами существенно менее точно, чем неэмпирическими методами с использованием поляризованных базисов.⁴²

Среди методов определения атомных зарядов следует выделить метод Хиршфельда,⁴⁵ согласно которому электронная плотность в каждой точке молекулы делится между всеми ее атомами пропорционально их вкладу в электронную плотность «промолекулы»: совокупности химически не взаимодействующих атомов. Несмотря на необычную формулировку, этот метод дает атомные заряды, с использованием которых энергия межмолекулярных взаимодействий часто воспроизводится лучше, чем при использовании маллиkenовских зарядов.

Опыт применения различных моделей, оперирующих точечными атомными зарядами, показал, что ни одна из них не способна воспроизвести МЭП с высокой точностью.³⁵ Чтобы получить такую точность, необходимо в явной форме учитывать характер распределения электронной плотности в атомах, в частности ее протяженность и асферичность. Примером последней являются неподеленные электронные пары (НЭП). Для этой цели предложена модель распределенных мультиполей,^{46,47} согласно которой из волновой функции молекулы определяются монополярные, дипольные, квадрупольные и т.д. моменты атомов. В рамках полуэмпирических методов, использующих *sp*-базис, высшим моментом атома элемента второго периода является квадрупольный.⁴⁸ В первоначальной версии широко распространенной континуальной модели COSMO (Conductor-like Solvation Model) были использованы только монополярные и дипольные моменты атомов, что давало удовлетворительные численные результаты;⁸ впоследствии⁴⁹ в модель были включены также квадрупольные моменты.

В соответствии с многоцентровой моделью точечных зарядов,⁵⁰ также предложенной для полуэмпирических методов, в позицию атомного ядра помещается заряд атомного остова, окруженный четырьмя парами зарядов, имитирующими натуральные атомные орбитали.⁵¹ Величины этих зарядов вычисляются исходя из заселенности орбиталей, а их расстояния от атомного ядра зависят от вклада *s*-орбитали в соответствующую *sp*^{*n*}-гибридную орбиталь. Данная модель идейно близка к модели распределенных мультиполей, и точность получаемого с ее помощью МЭП выше, чем при использовании любой из схем атомных точечных зарядов (в том числе и полученных подгонкой к МЭП, вычисляемому непосредственно из распределения электронной плотности). Вклад высших атомных электрических моментов в ЭП быстро убывает с увеличением расстояния, и уже на расстояниях ~3.4 Å (типичное межмолекулярное расстояние в стопках плоских органических молекул) вклад квадрупольных моментов составляет лишь 1–2% всего ЭП. В кристаллах с короткими межмолекулярными контактами вклады квадрупольных электрических моментов перестают быть пренебрежимо малыми. Однако в таких системах модель не может использоваться, так как перестает выполняться базовое допущение о пренебрежимо малом межмолекулярном перекрывании орбиталей, позволяющее рассматривать межмолекулярные взаимодействия в рамках классической теории.⁵²

Так как в полуэмпирических расчетных методах атомы водорода имеют только 1*s*-орбиталь, в рамках мультипольной модели они представляются точечными зарядами. Этого представления недостаточно, чтобы воспроизвести МЭП вдоль направлений C–H; для достижения согласия с

[†] DFT/TZVP и MP2/DZVP, где TZVP и DZVP — базисы с двух- и трехкратным расщеплением валентных орбиталей атомов, расширенные *d*- и *p*-поляризационными функциями, а MP2 — метод учета корреляции электронов в приближении теории возмущений второго порядка Меллера–Плессета.

результатами расчетов *ab initio* (MP2/6–311+G**, где 6–311+G** — расширенный d- и p-поляризационными функциями базис Попла, в котором атомные 1s-орбитали аппроксимируются шестью, а 2s- и 2p-орбитали — пятью функциями гауссовского типа, сгруппированными в виде (3,1,1)) в позицию каждого атома водорода следует поместить еще дополнительный точечный диполь (0.22 Д),⁵² направленный вдоль связи C–H. Как будет показано ниже, вклад электростатических взаимодействий C–H...C в энергию кристаллической решетки невелик, однако при моделировании кристаллической упаковки молекул ароматических углеводородов его необходимо учитывать.⁵³

При последовательном квантово-механическом представлении фрагмента кристаллической упаковки кластером из N одинаковых M -атомных молекул (пренебрегая обменным взаимодействием между молекулами) необходима следующая модификация элементов матрицы Фока отдельной молекулы:²³

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^0 + \left(\mu \left| \sum_{j=1}^M \sum_{i=2}^N - \frac{Z_j}{|r - R_j^i|} \right| \nu \right) + \quad (6)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \sum_{i=2}^N \left[(\mu\nu | \lambda^i \sigma^i) + (\lambda\sigma | \mu^i \nu^i) \right],$$

где $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ — атомные орбитали, верхний индекс i относится к молекуле с номером i в кластере (i изменяется от 2 до N); Z_j — заряд ядра j -го атома; R_j — его радиус-вектор; P — матрица порядков внутримолекулярных связей. Численное решение уравнения (6) — трудоемкая задача, требующая вычисления большого числа кулоновских двухэлектронных интегралов. На больших расстояниях кулоновские интегралы могут быть с достаточной точностью аппроксимированы взаимодействием двух мультиполей, но на малых расстояниях необходимо учитывать перекрывание распределений заряда.

Вместо уравнения (6) часто применяют приближенное выражение, аналогичное используемому во многих континуальных моделях,

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^0 + (\mu | U(r) | \nu), \quad (7)$$

где $U(r)$ — ЭП (см. формулу (5)).

В полумпирических методах недиагональные двухатомные члены гамильтониана рассчитывают с использованием эмпирических параметров, и при модификации гамильтониана эти члены остаются неизменными. Таким образом, матричный элемент $F_{\mu\nu}$ изменяется в итерационном расчете, только если обе орбитали ϕ_μ и ϕ_ν принадлежат одному атому А.⁵⁴ Разложив в уравнении (7) $U(r)$ в ряд Тейлора в окрестности атома А, получим, что $U(A)$ вносит вклад в $F_{\mu\mu}$, $U'(A)$ — в $F_{\mu\nu}$ (где одна из атомных орбиталей μ, ν является s-орбиталью), $U''(A)$ — в $F_{\mu\mu}$ и $F_{\mu\nu}$ (где обе орбитали p-типа) и т.д. Производными более высокого порядка в расчетах можно пренебречь, и даже пренебрежение второй производной обычно не приводит к существенным погрешностям.^{32, 55}

В заключение отметим одно обстоятельство, которое почти не обсуждается в литературе. Представление электростатического вклада в энергию межмолекулярных взаимодействий в кулоновской форме (см. выражение (4)) дает вполне удовлетворительные результаты при больших межмолекулярных расстояниях, но если молекулы сближены, то взаимное отталкивание электронов будет меньше, чем это следует из закона Кулона, за счет обменных и корреляционных взаимодействий. Из практики применения полумпирических методов хорошо известно, что использование двухцентровых кулоновских интегралов, вычисленных в соответствии с теорией, приводит к неудовлетворительным

результатам.⁵⁶ Поэтому такие интегралы определяют по эмпирическим уравнениям, причем на малых расстояниях их величины существенно меньше теоретических. В частности, в методах семейства MNDO (Modified Neglecting of Diatomic Overlap) для двухцентровых интегралов используют формулу Дьюара–Сабелли–Клопмана^{57, 58}

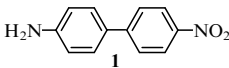
$$\gamma_{AB} = \left[R_{AB}^2 + 0.25 (\gamma_{AA}^{-1} + \gamma_{BB}^{-1}) \right]^{-1/2}, \quad (8)$$

где R_{AB} — расстояние между атомами А и В. Соответственно, при вычислении энергии взаимодействия зарядовых плотностей молекул (см. уравнение (4)) имеет смысл использовать не кулоновский потенциал, а модифицированный потенциал, определяемый по уравнению, аналогичному уравнению (8). Потенциалы разного типа были испытаны в расчетах электронного строения димеров органических молекул.⁵² При применении кулоновского потенциала межмолекулярное взаимодействие оказалось завышенным, тогда как с модифицированным потенциалом хорошо воспроизводятся результаты прямого расчета электронной структуры молекулярных димеров, в том числе связанных водородными связями средней силы ($O \cdots H$ и $N \cdots H > 1.80 \text{ \AA}$).

IV. Поляризация молекул в кристаллах и энергия кристаллических упаковок

Как правило, переход молекулы из газовой фазы в кристалл приводит к усилению внутримолекулярного переноса заряда и увеличению дипольного момента молекулы. В принципе, дипольные моменты молекул в кристаллах могут быть определены из анализа распределения электронной плотности, получаемой из рентгендифракционных данных.^{59, 60} Для простых молекул эта процедура дала результаты, которые достаточно хорошо согласуются с HF-расчетами кристаллов в периодических граничных условиях (с учетом того, что хартри-фовские дипольные моменты обычно завышены на 12–15%). Примеры приведены в табл. 1.

Таблица 1. Дипольные моменты молекул в кристаллах по данным рентгендифракционных экспериментов и квантово-химических расчетов в периодических граничных условиях (программа CRYSTAL¹⁴) и с применением электростатического потенциала.

Соединение	Эксперимент и расчет	Изоли- рован- ная мо- лекула	Моле- кула в крис- талле	Ссыл- ки
Формамид	Эксперимент	3.7	4.8	61
	CRYSTAL	4.7 ^a	6.7 ^a	62
	SCMP-NDDO ^b	3.9	5.7	63
Мочевина	Эксперимент	3.8	5.4, 4.2	64, 65
	CRYSTAL	5.1 ^a	7.0 ^a	66
	SCMP-NDDO ^b	4.5	6.5	63
<i>n</i> -Нитроанилин	Эксперимент	—	2.4–16.1	67
	CRYSTAL	8.0 ^c	13.3 ^d	67
	AM1	8.1	10.8	52
	Эксперимент	—	37.3–73.5	67
	CRYSTAL	9.2 ^c	23.0 ^d	67

^a Использован неэмпирический метод HF/6–31G**. ^b Self Consistent Madelung Potential with Neglecting of Diatomic Differential Overlap.

^c Использован неэмпирический метод B3LYP/6–311G** — расчет методом DFT с использованием функционала Бекке в комбинации с корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра. ^d Использован неэмпирический метод HF/6–21G**.

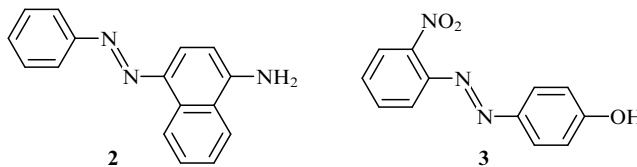
Однако в случае больших молекул результат может сильно изменяться в зависимости от метода, использованного при обработке рентгенодифракционных данных. Например, для *n*-нитроанилина и 4-амино-4'-нитродифенила (**1**) были получены прецизионные дифракционные данные,⁶⁷ которые затем обрабатывали с использованием мультипольной модели Коппенса.⁶⁸ В зависимости от ограничений, налагаемых при уточнении на параметры κ и κ' мультипольной модели (которые определяют степень сжатия валентной оболочки), для *n*-нитроанилина наблюдался большой разброс значений дипольного момента, тогда как для соединения **1** все процедуры приводили к неправдоподобно большим величинам. По-видимому, причиной нестабильности результатов является корреляция между параметрами κ и κ' соседних атомов, приводящая к тому, что электронная плотность в окрестностях одного атома приписывается другому. Поэтому результаты, полученные с использованием ЭП, можно сравнивать с экспериментальными данными и результатами расчетов более высокого уровня только для простых молекул.

Методом HF/4–21G была рассчитана геометрия молекулы ацетамида в кристалле.⁶⁹ Потенциал $U(r)$ имитировали обновлявшимися в каждом цикле ССП точечными мультипольными зарядами атомов 102 соседних молекул, находящихся внутри сферы радиусом 10 Å. Под действием $U(r)$ усиливался перенос заряда от аминогруппы к карбонильной группе, сопровождаемый укорочением связи C–N (на 0.021 Å) и удлинением связи C=O (на 0.022 Å). По экспериментальным данным при переходе от газовой фазы⁷⁰ к кристаллу⁷¹ связь C=O удлиняется на 0.03 Å, а связь C–N укорачивается на 0.043 Å. По-видимому, в цитируемых расчетах было недооценено влияние кристаллического окружения на молекулярную геометрию. Возможно, это является следствием неспособности адекватно воспроизвести эффект межмолекулярных водородных связей N–H...O=C, которые присутствуют в кристаллах ацетамида, в рамках модели, использующей представление зарядовой плотности в виде точечных зарядов. Примечательно, что наибольшие расхождения расчетных и экспериментальных данных связаны с аминогруппой. Это обусловлено, с одной стороны, тем, что пренебрежение вкладом неподеленных электронных пар атомов кислорода приводит к занижению силы водородных связей, с другой стороны — тем, что представление атомов водорода соседней молекулы в виде точечных зарядов не является столь грубым приближением.

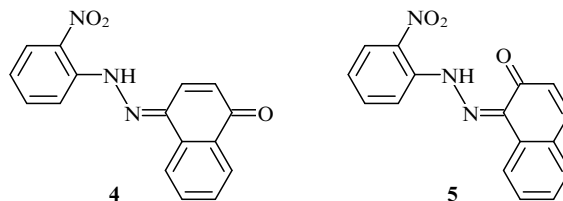
Для 11 кристаллических структур, образованных малыми полярными органическими молекулами, в восьми из которых присутствовали межмолекулярные водородные связи, проведены расчеты SCMP-NDDO.⁶³ В этом методе была использована параметризация AM1 с учетом межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий в форме атом-атомных потенциалов 6–exp и модификацией гамильтониана по уравнению (6). Результаты расчетов кристаллов мочевины и формамида данным методом и методом HF хорошо согласуются как по абсолютной величине дипольных моментов, так и по приращению дипольного момента под влиянием кристаллической упаковки (см. табл. 1). Во всех 11 примерах дипольный момент молекул в кристаллах увеличивался в большей степени, чем при моделировании сольватации в полярном растворителе методом самосогласованного реакционного поля с использованием эллипсоидальной полости, т.е. влияние кристаллической упаковки оказалось сильнее ожидаемого влияния растворителя.

В расчетах AM1 для выборки из 79 кристаллических структур органических соединений среднее увеличение молекулярного дипольного момента в кристалле составило 37%, но при этом оно значительно варьировалось (от 100 до 14%) в зависимости от мотива кристаллической упаковки.⁵² При

сравнении влияния ЭП с эффектом растворителя, который моделировался методом COSMO,⁸ лишь для 20% структур (половина из которых содержала молекулярные ионы) эффект от учета ЭП превышал максимально возможный эффект растворителя, а еще в 20% случаев эффект ЭП был эквивалентен эффекту полярного растворителя с диэлектрической проницаемостью $\epsilon > 10$. Влияние кристаллического окружения на мотив упаковки можно видеть на примере молекул *n*-нитроанилина и *o*-метил-*n*-нитроанилина: в изолированном состоянии обе молекулы имеют почти одинаковые дипольные моменты, но в первом случае ЭП вызывает заметное увеличение дипольного момента (см. табл. 1), а во втором — его уменьшение на 1.1 Д. Для кристаллов, содержащих в элементарной ячейке две и более симметрически независимые молекулы, расчеты с использованием ЭП позволяют количественно охарактеризовать неэквивалентность таких молекул. Расчеты кристаллических структур 4-фенилазо-1-нафтиламина (**2**)⁷² и 4-[(2-нитрофенил)азо]-фенола (**3**),⁷³ также показали, что дипольные моменты одинаковых молекул, находящихся в разном кристаллическом окружении, существенно различаются.



С использованием ЭП было проведено моделирование влияния кристаллической упаковки на электронную структуру молекул азокрасителей, существующих в кристаллах в хинонгидразонной форме: 4-[(2-нитрофенил)гидразоно]-4*H*-нафталин-1-она (**4**)⁷⁴ и 1-[(2-нитрофенил)гидразоно]-1*H*-нафталин-2-она (**5**).⁷⁵



Эти молекулы в изолированном состоянии имеют довольно большие дипольные моменты (5.6 и 6.8 Д для соединений **4** и **5** соответственно) и в кристалле образуют межмолекулярные водородные связи C–H...O, однако дипольные моменты молекул в кристаллах возрастают лишь на 24% (**4**) и 22% (**5**).

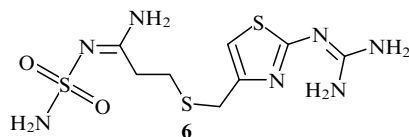
Межмолекулярные взаимодействия приводят к изменению молекулярной поляризуемости. В расчете кристаллов мочевины предполагалось, что потенциал создается только молекулами, связанными с центральной молекулой водородными связями.³³ При этом одна из компонент тензора молекулярной квадратичной гиперполяризуемости (β_{zzz}) увеличивалась почти вдвое (с –44 до –74 а.е.). С использованием ЭП были также выполнены HF-расчеты центросимметричного кристалла триаминотринитробензола.³⁰ Его структура интересна тем, что этот центросимметричный кристалл оказывается способным генерировать вторую гармонику лазерного излучения.⁷⁶ Расчеты предсказали 3–4-кратное увеличение компонент молекулярного тензора β в кристалле; появление нелинейных свойств можно объяснить нарушениями упорядоченности при чередовании слоев молекул в кристаллах вдоль направления *z*.

Применение метода атом-атомных потенциалов для расчета энергии кристаллических упаковок подробно освещено в

специальной литературе.^{77, 78} Мы ограничимся только обсуждением роли электростатических взаимодействий. Поскольку эмпирические параметры потенциалов 6–12 и 6–exr часто определяют путем подгонки к экспериментальным кристаллографическим и термодинамическим данным, они неявно включают в себя усредненные эффекты электростатических взаимодействий. Некоторые авторы (см., например,⁷⁹) полагают, что при использовании подобных потенциалов нет необходимости дополнительно учитывать электростатические взаимодействия. Действительно, с их помощью достаточно успешно описывают межмолекулярные взаимодействия в кристаллах, образованных малополярными молекулами. Однако для моделирования кристаллических структур, содержащих межмолекулярные водородные связи средней силы, в рамках данной модели понадобилось определить шесть дополнительных парных потенциалов для систем $A \cdots H - B$,⁸⁰ причем весьма вероятно, что дальнейшее расширение ассортимента систем водородных связей потребует выделения новых разновидностей парных взаимодействий.

Представляется методически более правильным включать в расчеты энергию электростатических взаимодействий в явной форме. Для этого эмпирические параметры, входящие в выражение для потенциала, должны быть «очищены» от кулоновского вклада в процессе их подгонки к экспериментальным данным⁸¹ либо определены из квантово-химических расчетов.⁸² При расчете электростатической составляющей необходимо либо представлять НЭП в виде дополнительных точечных зарядов,⁸¹ либо использовать мультипольное представление атомных зарядовых плотностей.⁸³ Расчеты, в которых применяли мультипольную модель,⁸⁴ показали, что соотношение электростатического и ван-дер-ваальсова вкладов сильно зависит от природы межмолекулярных взаимодействий в кристалле. Так, в структуре бензола электростатический вклад составляет всего 14% от полной энергии кристаллической упаковки, в структуре бензохинона — 43%, а в структуре урацила — 83%. Однако в этих расчетах использовали мультипольные моменты атомов в изолированных молекулах, т.е. без учета их поляризации в кристалле.

Этот недостаток устранен в упоминавшемся выше методе SCMP-NDDO, причем без специальной параметризации для водородных связей.⁶³ Энергия кристаллических упаковок 11 полярных органических соединений с межмолекулярными водородными связями была определена со средней относительной ошибкой 7%, что несколько меньше, чем при использовании эмпирических потенциалов без учета электростатических взаимодействий ($\sim 10\%$, см.^{79, 80}). Метод SCMP-NDDO был также применен для расчета относительной энергии конформационных полиморфов фамотидина (**6**).⁸⁵



Энергия изолированной молекулы стабильного полиморфа вследствие стерических затруднений оказалась на $17.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ выше, чем энергия молекулы метастабильного полиморфа. Однако благодаря более эффективным электростатическим взаимодействиям полная энергия молекулы в кристалле стабильного полиморфа становится лишь на $1.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ выше, чем энергия молекулы в метастабильной полиморфной форме. Эти расчеты с хорошей точностью согласуются с тем фактом, что метастабильная форма **6** кристаллизуется первой, но является термодинамически неустойчивой.⁸⁶

V. Конформации молекул в кристаллах

При переходе органических веществ из газовой фазы или из раствора в кристалл молекулы часто изменяют конформацию. Известны многочисленные примеры полиморфов, образованных различными конформерами одного и того же соединения (так называемый конформационный полиморфизм),⁸⁷ а также сосуществования различных конформеров в одной кристаллической структуре. Очевидно, что отличия геометрии молекулы в кристалле от равновесной геометрии изолированной молекулы обусловлены межмолекулярными взаимодействиями, в том числе и электростатическими.

Подход, основанный на ЭП, был впервые применен для моделирования конформации молекул в кристаллах дифенила. На примере этого соединения показана важность учета электростатических взаимодействий даже в кристаллах, образованных неполярными молекулами. Молекула дифенила в газовой фазе является неплоской: угол разворота фенильных колец ψ по данным электронографического исследования⁸⁸ составляет $44(1)^\circ$, а энергетический барьер уплощения равен $8(2) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, в кристалле же плоская молекула занимает позицию в центре инверсии.⁸⁹ Однако при анализе конформации дифенильного фрагмента в 68 структурах было обнаружено,⁹⁰ что, хотя большая часть молекул группируется вблизи $\psi = 40^\circ$, плоская или почти плоская геометрия встречается намного чаще, чем это возможно при больцмановском распределении с торсионным потенциалом изолированной молекулы. Исследование фононного спектра кристаллов дифенила показало, что наблюдаемая плоская геометрия является результатом динамического разупорядочения,⁹¹ причем минимум энергии соответствует $\psi = \pm 20^\circ$, а высота энергетического барьера уплощения составляет $3.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

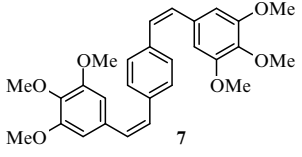
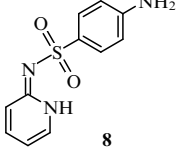
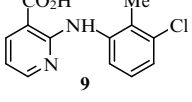
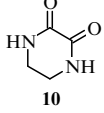
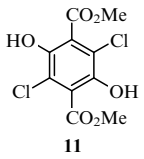
Расчеты кристалла дифенила выполняли методом HF/4–21G; координационная оболочка состояла из 36 соседних молекул, каждый из атомов в которых был представлен точечным малликовским зарядом.⁹² Отметим, что в данном случае (отсутствие неподеленных электронных пар и коротких межмолекулярных контактов, нулевой дипольный момент молекулы) это приближение представляется удовлетворительным. Расчет изолированной молекулы дал $\psi = 45.7^\circ$ и барьер уплощения $7.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. После включения в расчеты кристаллического ЭП высота барьера понизилась до $3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а торсионный угол уменьшился до 27° .

В кристаллах дифенила молекулы упакованы по мотиву «рыбья кость»: направления связей C–H примерно перпендикулярны плоскостям фенильных групп соседних молекул. Взаимодействия C–H $\cdots$ π в структурах ароматических углеводородов иногда рассматривают как особый вид очень слабых водородных связей,⁹³ которые понижают энергию π-орбиталей и, следовательно, способствуют усилению π-делокализации в молекуле. Такой мотив упаковки наблюдается также в ряде других структур, содержащих дифенильный фрагмент; ни в одной из них угол ψ не превышает 25° (см.⁹⁰). Таким образом, при моделировании влияния кристаллического ЭП на конформацию молекул дифенила была установлена причина уплощения дифенильного фрагмента для всего класса подобных соединений.

Другие примеры применения ЭП для моделирования молекулярных конформаций в кристаллах перечислены в табл. 2.

Оптимизация молекулярной геометрии с использованием модели атомных точечных зарядов не всегда приводит к результатам, согласующимся с кристаллографическими данными. Так, в одном из четырех полиморфов **8** и в двух из четырех полиморфов **9** были найдены аномально короткие

Таблица 2. Примеры соединений, для которых проведены расчеты конформаций молекул в кристаллах с использованием электростатического потенциала.

Соединение	Метод расчета	Примечание	Ссылки
3-Бутен-2-ол	HF/4–21G, AT3 ^a	Клатрат состава C ₄ H ₈ O · 2 C ₃₃ H ₃₆ O ₆	94
Глицин	HF/6–31G, супермолекула ^b	Три полиморфа со сходной конформацией молекул	95
 7	HF/4–21G, AT3 ^a	<i>транс,транс</i> - и <i>цис,цис</i> -Изомеры	96
 8	HF/6–31G, AT3 ^a	Четыре конформационных полиморфа	97
 9	HF/6–31G, AT3 ^a	Четыре полиморфа, содержащих различные таутомеры и конформеры	98
 10	HF/4–21G, AT3 ^a	Изменение конформации цикла в кристалле	99, 100
 11	HF/6–31G, супермолекула ^b	Три полиморфа, в одном из них две кристаллографически независимые молекулы	101, 102

^a AT3 — атомные точечные заряды, определенные по методу Маллика или методу Хиршфельда. ^b Супермолекула — кластер из 15 молекул, находящийся в окружении атомных точечных зарядов.

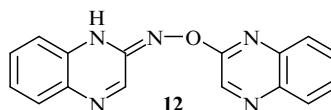
межмолекулярные расстояния. Более точные результаты получены при использовании молекулярного кластера, окруженного точечными зарядами. Например, для полиморфов глицина применяли оба метода, и при расчете молекулы в поле точечных зарядов отклонения вычисленных торсионных углов от экспериментальных величин были в 3–5 больше, чем при расчетах молекулярного кластера. С одной стороны, неудачи с использованием модели атомных точечных зарядов могут быть следствием непригодности этой модели для расчета ЭП в рассматриваемых системах, так как все они содержат межмолекулярные водородные связи. С другой стороны, при использовании молекулярного кластера неявно учитывается влияние ван-дер-ваальсовых взаимодействий на геометрию молекулы, поскольку в кластерных расчетах исключается чрезмерное сближение атомов соседних молекул.

VI. Влияние кристаллической упаковки на энергию электронных переходов

Первые примеры существования органических соединений в виде кристаллических форм разного цвета, были описаны в начале XX в.¹⁰³ К настоящему времени Кембриджский банк рентгеноструктурных данных¹⁰⁴ содержит информацию более чем о 50 семействах по-разному окрашенных полиморфов и псевдополиморфов, но только для небольшого числа из них в литературе приведены спектры твердых образцов. Различия в цвете молекулярных кристаллов может быть обусловлено разными причинами. Во-первых, молекулы в кристаллах могут иметь различные конформации или существовать в

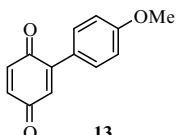
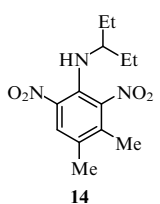
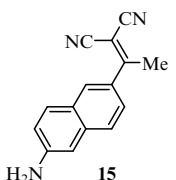
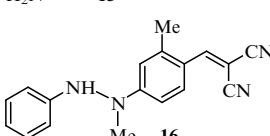
таутомерных формах, значимо различающихся степенью внутримолекулярного сопряжения. Например, среди упомянутых в предыдущем разделе полиморфов **11** один имеет желтый цвет, другой — светло-желтый и третий бесцветен. В желтом полиморфе молекула почти плоская, в бесцветном под влиянием межмолекулярных водородных связей группы CO₂Me и OH развернуты на 68–83° и 32–51° соответственно, а в светло-желтом они занимают промежуточное положение. Во-вторых, изменение цвета может быть обусловлено экситонными эффектами или межмолекулярным переносом заряда.¹⁰⁵ Наконец, по аналогии с сольватохромными эффектами, сдвиг полосы поглощения в кристалле может происходить вследствие поляризации молекулы в кристаллическом окружении. Именно это явление мы обсудим ниже.

Соединение



существует в виде оранжевого и светло-желтого полиморфов, в которых различие конформаций молекул не столь значительно, чтобы им можно было объяснить различие цвета. Влияние ЭП на электронную структуру молекулы моделировали с использованием метода SCMP-NDDO. При расчете энергий возбуждения учитывались только те конфигурации, которые получались при переносе электрона с верхней занятой на нижнюю вакантную орбиталь. Расчет пока-

Таблица 3. Примеры соединений, образующих полиморфы разного цвета, для которых проведены расчеты энергий возбуждения (см^{-1}) с использованием электростатического потенциала методом INDO/S.

Соединение	Цвет полиморфа	Эксперимент	Расчет		Ссылки
			молекула в кристалле	изолированная молекула	
 13	Красный	19 190 ^a	31 220	32 013	107, 108
	Желтый	20 490 ^a	33 118	32 734	
 14	Оранжевый	17 730 ^a	26 792	28 137	109
	Желтый	19 190 ^a	28 346	27 706	
 15	Красный	15 500 ^b	26 273	29 339	110
	Желтый	17 240 ^b	28 599 ^c 30 432 ^c	29 720 ^c 31 575 ^c	
 16	Оранжевый	17 210 ^b	28 456	29 423	111
	Желтый	18 420 ^b	28 998 ^c 30 015 ^c	28 430 ^c 30 885 ^c	

^a Положение длинноволнового края полосы поглощения. ^b Положение максимума в спектре флуоресценции. ^c В структуре желтого полиморфа присутствуют две независимые молекулы.

зал,¹⁰⁶ что в кристалле оранжевой формы **12** энергия возбуждения молекулы на 1700 см^{-1} меньше, чем в кристалле желтой формы; этим и объясняется различие цвета полиморфов.

Метод INDO/S специально разработан для расчета спектров органических молекул, но он хуже, чем другие полуэмпирические методы, подходит для расчета свойств основного состояния молекулы, в том числе распределения электронной плотности. Поэтому была предложена методика,³² в соответствии с которой расчет ЭП осуществлялся с использованием методов AM1 или PM3, а затем полученный потенциал включали в гамильтониан типа INDO/S. С использованием такого подхода были проведены расчеты энергий возбуждения для 16 групп полиморфов и псевдополиморфов.⁵² В шести случаях наблюдаемое различие в цвете полностью объяснялось эффектом ЭП, причем для соединений, спектры отражения твердых образцов которых опубликованы, установлено хорошее соответствие между сдвигами полос поглощения и рассчитанными изменениями энергий возбуждения (табл. 3). Еще для четырех соединений различия молекулярной геометрии и эффект потенциала, рассматриваемые отдельно, оказались невелики, но различия в цвете можно было объяснить их суммарным влиянием. Наконец, для оставшихся шести соединений расчеты дали одинаковые изменения энергий возбуждения для разных полиморфов. По-видимому, в этих случаях изменения цвета обусловлены другими причинами. Отметим, однако, что ни в одном из 16 примеров результаты расчетов не вступили в прямое противоречие с экспериментальными данными. Используя этот же подход,⁵² можно объяснить батохромный сдвиг полос поглощения хинакридона^{112, 113} и индиго^{114, 115} при переходе от растворов к кристаллам.

Метод INDO/S с включением кристаллического ЭП был также использован для моделирования изменения дипольных моментов перехода в кристаллах амидов, пуринов и пиримидинов по сравнению с изолированными молекулами.^{55, 116, 117} Согласно результатам расчетов, под влиянием кристаллического окружения происходит смешение возбужденных состояний $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -типов, вследствие чего направления моментов перехода изменяются на 10° и более. При этом расчеты с использованием потенциала $U(r)$ гораздо лучше согласуются с экспериментальным спектром кристалла, чем расчеты изолированных молекул.

* * *

Таким образом, использование кристаллического ЭП в квантово-химических расчетах позволяет достаточно надежно определять энергию кристаллических упаковок, а также моделировать геометрию молекул в кристаллах и их электронную структуру, объясняя причины ее изменения при переходе от изолированных молекул к молекулам в кристаллах. Эффект кристаллической упаковки изменяется в широких пределах в зависимости от мотива упаковки и характера межмолекулярных взаимодействий, определяя различие свойств полиморфных форм, а также варьирование характеристик кристаллографически независимых молекул, находящихся в разном кристаллическом окружении. Систематическое применение расчетов с использованием ЭП позволяет значительно расширить возможности кристаллохимического анализа молекулярных структур и вывести его за пределы стандартного геометрического описания.

Литература

1. F.Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, Chichester, 1999
2. *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*. (Eds J.F.Dobson, G.Vignale, M.P.Das). Plenum, New York, 1997
3. T.Clark. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **530**, 1 (2000)
4. M.C.Zerner. In *Reviews in Computational Chemistry. Vol. 2*. (Eds K.B.Lipkowitz, D.B.Boyd). VCH, New York, 1991. P. 313
5. J.Gao. *Acc. Chem. Res.*, **29**, 298 (1996)
6. J.Tomasi, M.Persico. *Chem. Rev.*, **94**, 2027 (1994)
7. C.J.Cramer, D.G.Truhlar. *Chem. Rev.*, **99**, 2161 (1999)
8. A.Klamt, G.Schüürmann. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 799 (1993)
9. A.Klamt. *J. Phys. Chem.*, **100**, 3349 (1996)
10. J.Lipiński, W.Bartkowiak. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2159 (1997)
11. J.Li, C.J.Cramer, D.G.Truhlar. *Int. J. Quantum Chem.*, **77**, 264 (2000)
12. А.А.Левин. *Введение в квантовую химию твердого тела*. Химия, Москва, 1974
13. *Quantum Mechanical Calculations of Properties of Crystalline Materials. Vol. 67 of Lecture Notes in Chemistry*. (Ed. C.Pisani). Springer-Verlag, Heidelberg, 1996
14. R.Dovesi, V.R.Saunders, C.Roetti, M.Causà, N.M.Harrison, R.Orlando, E.Aprà. *CRYSTAL95 User's Manual*. University of Torino, Torino, 1996
15. G.te Velde, E.J.Baerends, P.H.T.Philipsen, G.Wiesenekker, J.A.Groeneveld, F.Kootstra, P.L.de Boeij, J.G.Snijders. *BAND2002.03*. Vrije Universiteit, Amsterdam, 2002
16. J.J.P.Stewart. *MOSOL: MOPAC for Solid-State Physics*. Quantum Chemical Program Exchange № 495
17. P.M.Kazmaier, R.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9684 (1994)
18. G.Klebe, F.Graser, E.Hädicke, J.Berndt. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **45**, 69 (1989)
19. V.G.Tsirelson, R.P.Ozerov. *Electron Density and Bonding in Crystals: Theory and Diffraction Experiments in Solid State Physics and Chemistry*. Inst. Physics Publ., Bristol, 1996
20. M.O'Keeffe, J.C.H.Spence. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **50**, 33 (1994)
21. А.С.Авилов, В.Г.Цирельсон. *Кристаллография*, **46**, 620 (2001)
22. А.И.Китайгородский. *Молекулярные кристаллы*. Наука, Москва, 1971
23. J.G.Ángyán, B.Silvi. *J. Chem. Phys.*, **86**, 6957 (1987)
24. E.A.Zhurava, J.M.Zuo, V.G.Tsirelson. *J. Phys. Chem. Solids*, **62**, 2143 (2001)
25. V.G.Tsirelson, A.S.Avilov, G.G.Lepeshov, A.K.Kulygin, J.Stahn, U.Pietsch, J.C.H.Spence. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5068 (2001)
26. J.Almlöf, U.Wahlgren. *Theor. Chim. Acta*, **28**, 161 (1973)
27. S.Saebø, B.Klewe, S.Samdal. *Chem. Phys. Lett.*, **97**, 499 (1983)
28. M.Born, K.Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, Oxford, 1954
29. M.M.Mestechkin. *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 1677 (1994)
30. M.M.Mestechkin. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 157 (1997)
31. M.P.C.M.Krijn, D.Feil. *J. Chem. Phys.*, **89**, 4199 (1988)
32. A.V.Yatsenko, K.A.Paseshnichenko. *Chem. Phys.*, **262**, 293 (2000)
33. J.Zyss, G.Berthier. *J. Chem. Phys.*, **77**, 3635 (1982)
34. P.Politzer, J.S.Murray. In *Reviews in Computational Chemistry. Vol. 2*. (Eds K.B.Lipkowitz, D.B.Boyd). VCH, Weinheim, 1991. P. 273
35. J.Tomasi, R.Bonaccorsi, R.Cammi. In *Theoretical Models of Chemical Bonding. Pt. IV*. (Ed. Z.B.Maksić). Springer-Verlag, Berlin, 1991. P. 229
36. J.W.Storer, D.J.Giesen, C.J.Cramer, D.G.Truhlar. *J. Comput.-Aided Mol. Design*, **9**, 87 (1995)
37. U.C.Singh, P.A.Kollman. *J. Comput. Chem.*, **5**, 129 (1984)
38. L.E.Chirlian, M.M.Franci. *J. Comput. Chem.*, **8**, 894 (1987)
39. M.J.S.Dewar, E.G.Zoebisch, E.F.Healy, J.J.P.Stewart. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985)
40. J.J.P.Stewart. *J. Comput. Chem.*, **10**, 209 (1989)
41. J.E.Ridley, M.C.Zerner. *Theor. Chim. Acta*, **32**, 111 (1973)
42. J.Li, T.Zhu, C.J.Cramer, D.G.Truhlar. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1820 (1998)
43. J.Li, B.Williams, C.J.Cramer, D.G.Truhlar. *J. Chem. Phys.*, **110**, 724 (1999)
44. A.V.Yatsenko, K.A.Paseshnichenko. *J. Mol. Model.*, **7**, 384 (2001)
45. F.L.Hirshfeld. *Theor. Chim. Acta*, **44**, 129 (1977)
46. A.J.Stone. *Chem. Phys. Lett.*, **83**, 233 (1981)
47. A.J.Stone, M.Alderton. *Mol. Phys.*, **56**, 1047 (1985)
48. M.J.S.Dewar, W.Thiel. *Theor. Chim. Acta*, **46**, 89 (1977)
49. A.Klamt, V.Jonas, T.Bürger, J.C.W.Lohrenz. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5074 (1998)
50. G.Rauhut, T.Clark. *J. Comput. Chem.*, **14**, 503 (1993)
51. J.P.Foster, F.Weinhold. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7211 (1980)
52. A.V.Yatsenko. *J. Mol. Model.*, **9**, 207 (2003)
53. D.E.Williams, T.L.Starr. *Comput. Chem.*, **1**, 173 (1977)
54. M.Negre, M.Orozco, F.J.Luque. *Chem. Phys. Lett.*, **196**, 27 (1992)
55. D.Theiste, P.R.Callis, R.W.Woody. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3260 (1991)
56. В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев. *Теория строения молекул*. Феникс, Ростов-на-Дону, 1997
57. M.J.S.Dewar, N.L.Sabelli. *J. Phys. Chem.*, **66**, 2310 (1962)
58. G.Klopman. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4550 (1964)
59. M.A.Spackman. *Chem. Rev.*, **92**, 1769 (1992)
60. M.A.Spackman, P.G.Byrom, M.Alfredsson, K.Hermansson. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **55**, 30 (1999)
61. G.Moss, P.Coppens. *Chem. Phys. Lett.*, **75**, 298 (1980)
62. C.Gatti. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **52**, C555 (1996)
63. G.G.Ferency, G.I.Csonka, G.Náray-Szabó, J.G.Ángyán. *J. Comput. Chem.*, **19**, 38 (1998)
64. M.A.Spackman, H.-P.Weber, B.M.Craven. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 775 (1988)
65. K.Yu.Suponitsky, V.G.Tsirelson, D.Feil. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **55**, 821 (1999)
66. C.Gatti, V.R.Saunders, C.Roetti. *J. Chem. Phys.*, **101**, 10686 (1994)
67. Yu.A.Abramov, A.V.Volkov, P.Coppens. *Chem. Phys. Lett.*, **311**, 81 (1999)
68. N.K.Hansen, P.Coppens. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **34**, 909 (1978)
69. P.Popelier, A.T.H.Lenstra, C.Van Alsenoy, H.J.Geise. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5658 (1989)
70. M.Kitano, K.Kuchitsu. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3048 (1973)
71. G.A.Jeffrey, J.R.Ruble, R.K.McMullan, D.J.De Frees, J.S.Binkley, J.A.Pople. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, 2292 (1980)
72. A.V.Yatsenko, V.V.Chernyshev, K.A.Paseshnichenko, H.Schenk. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **57**, 295 (2001)
73. A.V.Yatsenko, K.A.Paseshnichenko. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **57**, 961 (2001)
74. A.V.Yatsenko, K.A.Paseshnichenko. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **57**, o1025 (2001)
75. A.V.Yatsenko, K.A.Paseshnichenko, V.V.Chernyshev, H.Schenk. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **57**, o1152 (2001)
76. G.Filippini, A.Gavezzotti. *Chem. Phys. Lett.*, **231**, 86 (1994)
77. A.I.Pertsin, A.I.Kitaigorodsky. *The Atom-Atom Potential Method: Application to Organic Molecular Solids*. Springer-Verlag, Berlin, 1986
78. *Theoretical Aspects and Computer Modeling of the Molecular Solid State*. (Ed. A.Gavezzotti). Wiley, New York, 1997
79. G.Filippini, A.Gavezzotti. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **49**, 868 (1993)
80. A.Gavezzotti, G.Filippini. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4831 (1994)
81. D.E.Williams, S.R.Cox. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **40**, 404 (1984)
82. M.A.Spackman. *J. Chem. Phys.*, **85**, 6579 (1986)
83. D.J.Willock, S.L.Price, M.Leslie, C.R.A.Catlow. *J. Comput. Chem.*, **16**, 628 (1995)
84. D.S.Coombes, S.L.Price, D.J.Willock, M.Leslie. *J. Phys. Chem.*, **100**, 7352 (1996)
85. G.G.Ferency, L.Párkányi, J.G.Ángyán, A.Kálmán, B.Hegedüs. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **73**, 503 (2000)
86. B.Hegedüs, P.Bod, K.Harsányi, I.Péter, A.Kálmán, L.Párkányi. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **7**, 563 (1989)
87. J.Bernstein, R.J.Davey, J.-O.Henck. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 3441 (1999)

88. A.Almenningen, O.Bastiansen, L.Fernholt, B.N.Cyvin, S.J.Cyvin, S. Samdal. *J. Mol. Struct.*, **128**, 59 (1985)
89. J.L.Baudour, L.Toupet, Y.Délugeard, S.Ghémid. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42**, 1211 (1986)
90. C.P.Brock, R.P.Minton. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4586 (1989)
91. N.M.Plakida, A.V.Belushkin, I.Natkaniec, T.Wasiutynski. *Phys. Status Solidi, Sect. B*, **118**, 129 (1983)
92. A.T.H.Lenstra, C.Van Alsenoy, K.Verhulst, H.J.Geise. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **50**, 96 (1994)
93. G.R.Desiraju. *Chem. Rev.*, **98**, 1375 (1998)
94. K.Verhulst, A.T.H.Lenstra, C.Van Alsenoy. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **51**, 1016 (1995)
95. A.Peeters, C.Van Alsenoy, A.T.H.Lenstra, H.J.Geise. *J. Chem. Phys.*, **103**, 6608 (1995)
96. G.Wu, S.Jacobs, M.G.Verbruggen, A.T.H.Lenstra, C.Van Alsenoy, H.J.Geise, L.Van Meervelt. *J. Comput. Chem.*, **17**, 1245 (1996)
97. K.Franckaerts, A.Peeters, A.T.H.Lenstra, C.Van Alsenoy. *Electron. J. Theor. Chem.*, **2**, 96 (1997)
98. K.Franckaerts, A.Peeters, A.T.H.Lenstra, C.Van Alsenoy. *Electron. J. Theor. Chem.*, **2**, 168 (1997)
99. A.Peeters, C.Van Alsenoy, A.T.H.Lenstra, H.J.Geise. *Int. J. Quantum Chem.*, **46**, 73 (1993)
100. A.T.H.Lenstra, B.Bracke, B.van Dijk, S.Maes, C.Van Alsenoy, H.O.Desseyn, S.P.Perlepes. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **54**, 859 (1998)
101. A.Peeters, A.T.H.Lenstra, V.E.Van Doren, C.Van Alsenoy. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **546**, 17 (2001)
102. A.Peeters, A.T.H.Lenstra, V.E.Van Doren, C.Van Alsenoy. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **546**, 25 (2001)
103. A.Hantzsch. *Z. Angew. Chem.*, **20**, 1889 (1907)
104. F.H.Allen, O.Kennard. *Chem. Design Autom. News*, **8**, 31–37 (1993)
105. M.Hoffmann, K.Schmidt, T.Fritz, T.Hasche, V.M.Agranovich, K.Leo. *Chem. Phys.*, **258**, 73 (2000)
106. É.Csikós, G.G.Ferenczy, J.G.Ángyán, Z.Böcskei, K.Simon, C.Gönczi, I.Hermecz. *Eur. J. Org. Chem.*, 2119 (1999)
107. G.R.Desiraju, I.C.Paul, D.Y.Curtin. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1594 (1977)
108. J.Aihara, G.Kushibiki, Y.Matsunaga. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3584 (1973)
109. G.W.Stockton, R.Godfrey, P.Hitchcock, R.Mendelsohn, P.C.Mowery, S.Rajan, A.F.Walker. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2061 (1998)
110. A.Jacobson, A.Petric, D.Hogenkamp, A.Sinur, J.R.Barrio. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5572 (1996)
111. J.Abe, Y.Shirai, K.Sakai, T.Tsubomura. *J. Phys. Chem.*, **99**, 8108 (1995)
112. J.Kalinowski, W.Stampor, P.DiMarco, V.Fattori. *Chem. Phys.*, **182**, 341 (1994)
113. G.D.Potts, W.Jones, J.F.Bullock, S.J.Andrews, S.J.Maginn. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2565 (1994)
114. P.Süsse, M.Steins, V.Kupcik. *Z. Kristallogr.*, **184**, 269 (1988)
115. G.Miehe, P.Süsse, V.Kupcik, E.Egert, M.Nieger, G.Kunz, R.Gerke, B.Knieriem, M.Niemeyer, W.Lüttke. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 964 (1991)
116. N.Sreerama, R.W.Woody, P.R.Callis. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10397 (1994)
117. R.W.Woody, G.Raabe, J.Fleischhauer. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8984 (1999)

STRUCTURE OF ORGANIC MOLECULES IN THE CRYSTALS: MODELLING USING THE ELECTROSTATIC POTENTIAL

A.V.Yatsenko

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
 Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939–0898

Studies on the modelling of the influence of the crystal packing on the electronic and spatial structures of organic molecules in molecular crystals based on inclusion of the external potential created by the crystal environment into the Hamiltonian of a separate molecule are considered. Various methods for representing the charge distribution in the molecule as atomic point charges and atomic multipoles are compared, the necessity of empirical correction of the molecular electrostatic potential obtained in the Hartree–Fock and semiempirical calculations is substantiated. Various procedures for Hamiltonian modification are analysed. The applicability limits of this approach in the modelling of specific intermolecular interactions (hydrogen bonds) are discussed. Examples of the use of electrostatic potential for calculations of packing energy, modelling of molecular conformations in crystals and electronic excitations, are presented. The results of calculations of the molecular electronic structures in the crystals are important for systematisation of crystal structures, in particular, for a comparison of the structures of polymorphic modifications.

Bibliography — 117 references.

Received 30th January 2004