

539.186.3

НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ И МОЛЕКУЛАХ**А. И. Китайгородский**

СОДЕРЖАНИЕ

1. Механическая модель молекулы	391
2. Выбор формулы для энергии взаимодействия атомов	394
3. Упаковка молекул	400
4. Конформация молекул	408
5. Свойства органических кристаллов	411
6. Адсорбция	417
Цитированная литература	

1. МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЫ

Слово «молекула» употребляется в двух разных смыслах. Говоря «молекула поваренной соли», мы имеем в виду мельчайшего представителя этого вещества. Один атом натрия и один атом хлора составляют молекулу поваренной соли. Однако частицы поваренной соли, состоящей из одного атома натрия и одного атома хлора, в природе не существует. В растворенном виде это вещество распадается на ионы. В твердом теле каждый ион одного знака имеет шесть соседей другого знака на равных расстояниях. Та же картина имеет место в расплаве, с тем лишь различием, что координационное число шесть осуществляется «в среднем».

Говоря «молекула нафталина», мы также имеем в виду мельчайшего представителя вещества. Но, в отличие от предыдущего примера, молекула нафталина, содержащая десять атомов углерода и восемь атомов водорода, как в твердом теле, так и в расплаве или в растворе, или в газообразном состоянии, существует как отдельная частица.

Большинство неорганических веществ ведет себя как поваренная соль. В неорганических веществах, как правило, не приходится делить силы взаимодействия на две категории: валентные и невалентные. Наоборот, в подавляющем большинстве органических веществ это различие носит совершенно четкий характер.

Опытные исследования структуры и свойств органических молекул и кристаллов, а также практика химического синтеза свидетельствуют о том, что модель органической молекулы в виде системы атомов, связанных «пружинами» в соответствии с валентной схемой, является очень хорошим приближением к действительности. Эта модель — ее уместно назвать механической — обладает большой предсказательной силой почти во всех областях физической химии и позволяет также разбираться во многих проблемах синтетической органической химии. Почти тридцать лет назад, примерно в одно и то же время и независимо, Хилл ¹, Вестхеймер ² и автор этой статьи ³ показали, что механической модели может быть при-

дан количественный характер. Однако ее «вычислительная ценность» для предсказания геометрии молекулы кристаллов, а также для расчетов свойств, была продемонстрирована лишь после того как на сцену вышли компьютеры.

В основе механической модели лежит представление о том, что каждый атом молекулы участвует в двух типах взаимодействий — валентном и невалентном. Энергия взаимодействия валентно связанной пары атомов равна по порядку величины 100 ккал/моль. Если валентная связь отсутствует, то энергия взаимодействия в тысячу раз меньше, т. е. имеет порядок 0,1 ккал/моль.

Автор этих строк предположил ³, что нет принципиального различия между характером взаимодействия валентно не связанных атомов, принадлежащих разным молекулам и одной и той же молекуле.

Поэтому такие проблемы, как предсказание структуры и свойств кристаллов, адсорбция, поведение реального газа, могут рассматриваться с тех же позиций, что и вычисление оптимальных конформаций органических молекул, поскольку в обоих случаях дело решают невалентные взаимодействия.

Механическая модель молекулы учитывает «пружины», препятствующие искажению «идеальных» валентных углов. Вообще говоря, идеальные валентные углы могли бы быть найдены эмпирически. Однако исходными могут служить простейшие схемы квантовой химии: угол 90°, идущий от атомов O, S, Se, тетраэдрические углы для алифатических атомов углерода, углы 120° для тригональных и ароматических атомов углерода.

Имеется множество органических молекул, которые еще в эру классической органической химии получили название «напряженных», ибо валентная схема требовала, как в случае циклобутана, резкого отклонения валентных углов от «идеальных» значений. Естественно предположить, что подобные искажения требуют затраты энергии. Казалось бы, что валентные связи в напряженных молекулах должны быть растянутыми. Однако физики не подтвердили этой догадки. Огромный материал по измерению длин связей органических молекул показал, что искажение углов не сказывается на длинах валентных связей. Видимо, в достаточно хорошем приближении можно принять, что валентно связанные атомы соединены не «пружинами», а «стержнями».

Долгое время химики использовали термин «напряжение» лишь в тех случаях, когда речь шла о молекулах с искаженными валентными углами. С точки зрения механической модели органической молекулы бензол является также напряженной молекулой. Дело в том, что напряжения создаются не только за счет искажения валентных углов, но и за счет сближения валентно не связанных атомов на расстояния меньше равновесных.

Данные рентгеноструктурного анализа органических кристаллов показывают, что имеется большой разрыв в значениях расстояний между атомами, которые согласно классической химии связаны валентно, и расстояний, характерных для пар атомов, не соединенных валентным штрихом. Так, в отношении наиболее существенного для органической химии расстояния между двумя атомами углерода можно сказать следующее. Самая сильная — тройная — валентная связь приводит атомы на расстояние 1,2 Å. Для одинарной связи характерно расстояние 1,54 Å. В редких случаях оно возрастает до 1,56 Å. Что же касается атомов углерода, принадлежащих соседним молекулам кристалла, то в тех случаях, когда другие атомы не мешают их сближению, устанавливается расстояние 3,4 — 3,8 Å.

В плоском правильном шестиугольнике, который образуют атомы углерода молекулы бензола, валентно не связанные атомы С находятся

на расстоянии 2,4 Å. Мета-атомы, так же как и атомы в пара-положении (расстояние 2,8 Å), отталкиваются друг от друга. Подобные ситуации делают молекулу напряженной, несмотря на то, что углы не искажены.

Какое же расстояние является равновесным для невалентных сил? На этот вопрос дадут ответ вычисления, о которых речь впереди. Но уже сейчас очевидно, что это расстояние должно быть близко (несколько больше, учитывая внутрискристаллическое давление) к «контактному»⁴ межмолекулярному расстоянию в кристаллах.

Исходными данными при поиске межмолекулярных радиусов должны служить кристаллы, построенные из молекул, «обрамленных» атомами одного сорта. Например, при поисках этой величины для атома водорода целесообразно исходить из геометрии кристалла адамантана. Все контакты соседних молекул в этом кристалле — типа Н . . . Н^{4, 5}. Они равны 2,34 Å. Межмолекулярный радиус атома водорода равен 1,17 Å. Равновесное расстояние, т. е. абсцисса потенциальной ямы кривой взаимодействия, должна быть несколько больше этой величины.

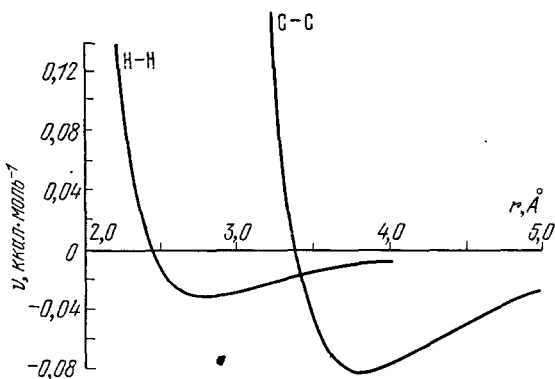


Рис. 1.

На рис. 1 приведены в качестве примера кривые взаимодействия, или, как мы их называем, кривые атом-атом-потенциалов, для двух атомов углерода и для двух атомов водорода. Расстояния левее самой глубокой точки ямы соответствуют отталкиванию атомов, правее — притяжению. Как мы видим из рисунка, равновесное расстояние невалентного С . . . С взаимодействия равно 3,8 Å.

Валентно не связанные атомы циклобутана находятся на расстоянии 2,2 Å. Несмотря на это, валентные связи не растянуты. Таким образом, оба типа напряжения молекулы не могут конкурировать с силой валентной связи.

Наоборот, мы наблюдаем часто конкуренцию между упругостью валентных углов и стремлением валентно не связанных атомов устанавливаться на равновесном расстоянии.

Именно на этой конкуренции и основаны расчеты оптимальных конформаций органических молекул методом атом-атом-потенциалов. Идею метода проиллюстрируем на предельно простом примере молекулы воды.

Угол между связями О — Н равен 105°. Угловая «пружина» растянута, ибо угол больше идеального на 15°. Что привело к этому увеличению? Отталкивание валентно не связанных атомов водорода. Если бы валентный угол остался равным 90°, то расстояние Н — Н равнялось бы 1,37 Å. В реальной молекуле оно равно 1,54 Å, т. е. все же много меньше равновесного 2,34 Å.

В общем виде задача нахождения оптимальной конформации формулируется как задача нахождения минимума энергии напряжения. Это означает следующее. Считая связи жесткими, надо вычислить многомерную энергетическую поверхность для всех возможных конфигураций атомов. Наиболее глубокий минимум этой поверхности должен соответствовать оптимальной конформации.

Все проблемы, которые рассматриваются в этом обзоре, связаны с такими процессами, в которых валентные связи между атомами молекулы остаются неразорванными. Обозначая через r_{ik} расстояние между парой валентно не связанных атомов (принадлежащих одной и той же или разным молекулам — это все равно), мы можем записать ту часть энергии системы атомов, которая не связана с электронным обменом, в виде

$$U = \sum u(r_{ik}).$$

Если эта функция может быть вычислена для любой конформации молекулы и для любых систем молекул, то этим решается очень большой класс задач⁶⁻⁸. О каких задачах идет речь? О физических или химических? Несколько десятков лет назад граница между физикой и химией была четкой. Если молекула не меняла своего химического строения, т. е. если порядок валентных связей оставался неизменным, то такую проблему химики передавали в руки физикам. Однако физики отказались от этого «подарка». Возникла физическая химия, которая взяла на себя рассмотрение таких явлений, как адсорбция, катализ, начальные стадии химических реакций. Эти явления не связаны с разломом молекулы, но имеют прямое отношение к химической технологии. До некоторого времени химии-синтетике продолжали тем не менее утверждать, что их деятельность четко отделена от работы не только физиков, но и физико-химиков, поскольку химические процессы определяются разрывом валентных связей. Однако когда стало ясным, что в ряде случаев химическая реакция определяется конформацией молекулы, которая зависит от невалентных внутримолекулярных взаимодействий, — стена рухнула.

Это лишь один из немногих примеров, который показывает, что традиционное деление естествознания сильно устарело и мы держимся за него из-за свойственного человеку консерватизма.

Проблема невалентных взаимодействий, как мы это покажем ниже, представляет интерес для представителей самых разных специальностей. Расчет выражения $\sum u(r_{ik})$ позволяет разобраться в спектроскопии молекулярных кристаллов, в явлениях адсорбции, в термодинамических свойствах и структуре органических кристаллов, в ходе химических реакций, связанных с преодолением стерических препятствий, в явлениях конформационной изомеризации, в свойствах полимеров. Список можно было бы продолжить.

Но раньше, чем приступить к иллюстрации возможностей исследователя, который умеет вычислять энергию взаимодействия валентно не связанных атомов, нам надо выяснить пути вычисления этой функции.

2. ВЫБОР ФОРМУЛЫ ДЛЯ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ

Возможность «забыть» про существование электронов и, так сказать, вернувшись к Демокриту, рассматривать молекулу как систему атомов, не находится в противоречии с квантовой механикой. Известна теорема Борна — Опенгеймера⁹, согласно которой уравнение Шрёдингера для электронно-ядерной системы может быть при известных условиях преобразовано в уравнение для системы атомов. Иначе говоря, в ряде случаев возможно рассматривать вещество как систему точечных атомов. Правда, это упрощение достигается дорогой ценой. В уравнении Шрёдингера для электронно-ядерной системы закон взаимодействия между частицами известен — это закон Кулона. В преобразованном уравнении появляется энергия взаимодействия $U(r_{ik})$, в отношении которой мы ничего не можем сказать заранее.

Идя по этой дороге, мы вынуждены ввести в обиход ряд произвольных предположений, а также фиксировать значения произвольных параметров, которые позволяют передать компьютеру вычисление энергии для заданного расположения атомных центров. Справедливость гипотез должна быть подтверждена опытом.

Первое предположение состоит в том, что энергия невалентных взаимодействий разбивается на энергию взаимодействия валентно не связанных атомов и энергию деформации валентных углов. Второе предположение утверждает, что обе эти части энергии аддитивны. Следовательно,

$$U = \sum u(r_{ik}) + \sum f(\alpha_i)$$

— суммирование происходит по всем парам атомов и по всем валентным углам.

Обратим внимание на то, что проблема изучения упаковки молекул проще конформационной. Действительно, если молекула жесткая и нет основания думать, что кристаллическое поле меняет значения валентных углов, то вычислению подлежит лишь первая сумма.

В последнее десятилетие появилось много сотен работ, в которых для тех или иных расчетов используется схема атом-атом-потенциалов^{8,10}.

Два основных предположения, которые мы только что сформулировали, были приняты всеми исследователями. Однако этих двух гипотез недостаточно, чтобы приступить к расчетам. Нужны дополнительные предположения, и здесь пути многих ученых расходятся.

Пишущий эти строки предполагает чрезвычайно существенным следующее третье по счету предположение: для пары атомов данного химического сорта кривые атом-атом-потенциалов невалентных взаимодействий одинаковы, вне зависимости от того, каким молекулам принадлежат эти атомы.

Автор, являющийся физиком по специальности, отчетливо представляет себе, что это предположение, если и будет принято химиком, то только с внутренним протестом (dismay). Нет сомнения, что атомы одного сорта различны в разных химических соединениях, о чем красноречиво говорят хотя бы химические сдвиги в ядерном магнитном резонансе. Вопрос заключается в том, столь ли существенны эти различия для невалентных взаимодействий.

В недавно опубликованной статье¹¹ совершенно справедливо указывается на то, что физики и химики по-разному относятся к теории явления. Химики стремятся объяснить явление постфактум. Чем лучше такая теория совпадает с опытом, тем теория считается более ценной. С этих позиций желательным является подбор индивидуальных кривых энергии взаимодействия для одних и тех же пар атомов, принадлежащих разным молекулам. Увеличивая число параметров теории, всегда можно добиться идеального совпадения эксперимента и расчета.

Физик будет вполне удовлетворен, если он сумеет предсказать значение той или иной величины с точностью в несколько процентов. Увеличение числа параметров, с точки зрения физика, резко уменьшает ценность теории. В своих публичных выступлениях я неоднократно предлагал оценивать теорию с помощью следующей формулы (читатель вправе отнести к этой формуле как к шутке, но я вполне серьезен): если обозначить через n число параметров теории, а через N число величин, которые можно предсказать с ее помощью, то ценность теории — обозначим ее через V — можно представить в виде

$$V = \frac{N}{n} - 1.$$

Ценность теории равна, с моей точки зрения, нулю, если для объяснения эксперимента пришлось ввести столько параметров, сколько величин дал эксперимент. Ценность теории бесконечно велика, если она не содержит произвольных параметров ($n = 0$). Ценность теории значительна, если V много больше единицы.

Вернемся к виду кривых атом-атом-потенциалов. Все исследователи сходятся на том, что три параметра достаточны для описания кривых атом-атом-потенциалов, типа тех, что показаны на рис. 1. Я полагаю удобным пользоваться (6 — exp)-потенциалом:

$$u = -\frac{A}{r^6} + B \exp(-\alpha_i).$$

Некоторые вычислители предпочитают записывать в степенной форме как слагаемое, отвечающее за притяжение атомов, так и слагаемое, учитывающее отталкивание. Возможны и другие предложения¹⁰.

В своей первой работе⁷ я предложил однопараметрический потенциал

$$u = 3,5 \left\{ -0,04 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + 8,6 \cdot 10^3 \exp \left[-13 \left(\frac{r}{r_0} \right) \right] \right\},$$

считая, что достоинства модели определяются в первую очередь правильно выбранным значением равновесного расстояния r_0 (можно сказать — межмолекулярного радиуса).

К удивлению многих исследователей оказалось, что такой потенциал превосходно работает¹², когда речь идет о предсказании структуры, и дает ошибки в пределах лишь десятков процентов, когда речь идет о свойствах твердых тел и молекул.

Для наиболее существенных для органической химии взаимодействий атомов органоенов исследователь найдет в литературе, вероятно, не менее двадцати различных кривых¹³⁻²⁶. Объясняется это тем, что каждый из авторов изучал некоторую ограниченную группу веществ и стремился получить наилучшее совпадение с опытом для тех соединений, которые его интересовали.

Подобная ситуация вызывает некоторую досаду. Можно думать, что раньше или позже будут предложены наилучшие универсальные потенциалы, или по крайней мере несколько систем потенциалов, для больших групп веществ (скажем, алифатических, ароматических и т. д.).

Я не буду приводить значений параметров потенциалов, даваемых разными авторами, поскольку я уже отослал читателя к оригинальной литературе. Однако к сказанному надо добавить еще несколько замечаний о различной «идеологии» авторов, использующих модель парного атом-атомного взаимодействия.

Вполне законно так полагает автор этой статьи рассматривать кривую атом-атом-потенциального взаимодействия, как некоторую истину в последней инстанции. Оправданием выбора кривой в этом случае является только совпадение расчета с опытными данными.

Однако многих авторов такая позиция не устраивает. В этом случае выражение $-A/r^6$ рассматривают как лондонское дисперсионное притяжение. Однако, к сожалению, строгая теория работает только на больших расстояниях. Кроме того, в нее очень трудно, если не невозможно, внести поправки на то, что приходится иметь дело не со свободным, но со связанным атомом. Несмотря на это, делаются зачастую попытки теоретически вывести значение константы A в слагаемом, ответственном за притяжение атомов. Известны приближенные формулы Лондона²⁷, Слэтера — Кирквуда²⁸ и Кирквуда — Мюллера²⁹, в которых константа A связывается с поляризуемостями и магнитными восприимчивостями атомов.

Если быть ригористом, то следует выражать притяжение атомов не одним слагаемым, обратно пропорциональным шестой степени расстояния, но учесть также слагаемые, обратно пропорциональные восьмой, десятой и т. д. степеням расстояния. Неизбежная приближенность этих расчетов заставляет автора этой статьи считать, что чисто эмпирический подход является более целесообразным.

Положительный член в формуле атом-атом-потенциала интерпретируется как отталкивание, возникающее благодаря перекрыванию электронных оболочек. Даже для двух атомов гелия строгий анализ этого эффекта невозможен. Поэтому авторы соглашаются с неизбежностью эмпирического подхода при оценке этого слагаемого энергии.

Встав на путь анализа «физической природы» атом-атом-потенциала, ряд авторов решает, что в формулу взаимодействия, кроме сил отталкивания, обязанного перекрыванию электронных оболочек, и сил притяжения Ван-дер-Ваальса, требуется ввести электростатическое взаимодействие. Ряд молекул обладает дипольным моментом, все молекулы обладают моментами более высокого порядка. Однако учет этих взаимодействий крайне сложен. Для некоторых частных примеров было показано, что роль электростатических взаимодействий невелика³⁰. Можно достаточно уверенно утверждать, что геометрия молекулы и упаковка молекул в кристалле мало зависят от этих взаимодействий из-за медленности спадания потенциала⁸. Что же касается численного вклада в величину энергии взаимодействия, то, по всей вероятности, он не превосходит 15—20%.

При расчетах межмолекулярных взаимодействий можно было бы пытаться характеризовать молекулу как целое дипольным, квадрупольным, октупольным моментами, но практически это невыполнимо, ибо из опыта известны лишь дипольные моменты, а моменты более высоких порядков определены для считанного по пальцам руки числа случаев. Но как учесть электростатические взаимодействия при использовании схемы атом-атом-потенциалов для конформационных расчетов? Имеется лишь одна возможность — приписать каждому из атомов так называемый остаточный заряд. Эти заряды могут быть определены приближенными квантово-химическими методами. Однако, с точки зрения автора, подобные расчеты несут весьма условный характер ввиду неопределенности самого понятия «заряд на атоме». Так или иначе, имеется большое число работ, в которых авторы добавляют в формулу атом-атом-потенциалов кулоновский член (например, ³¹). Величины зарядов либо подбираются (тогда резко возрастает число параметров и «ценность» теории становится близкой к нулю), либо берутся из квантовомеханических расчетов (см., например, ²⁰). К сожалению, ввиду указанной неопределенности самого понятия «заряд на атомах» их значения будут существенно колебаться (вплоть до различия в знаке), в зависимости от метода вычисления.

Пишущий эти строки полагает весьма удачным то обстоятельство, что поправки, которые вносит в формулу энергии член, обратно пропорциональный первой степени расстояния, большей частью не играют особой роли, и думает, что лучше удовлетвориться грубым совпадением с опытом, нежели пытаться улучшить это совпадение за счет резкого понижения «ценности» расчета. Но даже и в том случае, если опыт настойчиво подсказывает нам необходимость введения в формулу энергии слагаемого, медленно убывающего с расстоянием, то не стоит приписывать ему физический смысл. Важно лишь одно: уверенность в том, что метод аддитивных парных взаимодействий хорошо работает. В этом убедились и исследователи, применявшие для изучения межмолекулярных сил методы квантовой химии. В монографии³² отмечается, что наш метод, по сути дела, является единственным практически ценным способом расчета нева-

лентных взаимодействий. Что же касается подходящей кривой атом-атом-потенциала, то сведения о ней должен дать только опыт.

Нельзя закончить обсуждение выражений для парных взаимодействий, не сказав несколько слов о водородной связи. Ряд исследований показывают, что водородная связь может учитываться схемой атом-атом-потенциалов.

Автор этой статьи полагает, что вполне удовлетворительные результаты могут быть получены, если использовать для водородной связи известную кривую Морзе

$$U_{\text{Нв}} = D [1 - \exp(-n\Delta r)]^2 - D,$$

где D — энергия диссоциаций водородной связи $\Delta r = r - r_0$, r_0 — равновесное расстояние Н . . . О, n — эмпирический параметр.

Обычно придается большое значение угловой зависимости водородной связи. Однако нет нужды вводить ее в формулу, ибо, учитывая невалентные взаимодействия между двумя атомами кислорода и азота, образующими водородную связь, мы тем самым принимаем во внимание и угловую зависимость водородной связи. Этот прием расчета был использован в работах ³³, ³⁴. Другие авторы использовали более сложные формулы ³⁵⁻⁴⁰.

Теперь мы должны рассмотреть второе слагаемое энергии напряжения, связанное с упругостью валентных углов. Если идеальные валентные углы равны α_0 , а реальные — α , то эта энергия равна

$$U_{\text{угл}} = \sum_{\text{по всем углам}} f(\alpha - \alpha_0),$$

т. е. прежде всего она предполагается аддитивной. Для малых отклонений ($\alpha - \alpha_0$) можно ограничиться квадратичным членом разложения, и, придавая формуле вид квазиупругой энергии, записать

$$U_{\text{угл}} = \frac{1}{2} \sum_i C_i (\alpha_i - \alpha_0^i)^2,$$

где C_i — упругие постоянные.

В работах ⁴¹, ⁴² была сделана попытка обойтись минимальным числом констант. Предлагается C и α^0 считать универсальными константами для широкого класса соединений, т. е. хорошее согласие с опытом может быть достигнуто в предположении, что все атомы углерода классифицируются как тетраэдрические (sp^3 -гибридизация), тригональные (sp^2) и ливейные (sp). Для первых α^0 равно $109^\circ 28'$, для вторых 120° и для третьих 180° . Разумеется, оправданы и попытки различать углы ССС, ССН, НСН и т. д., хотя это приводит к небольшому увеличению числа эмпирических параметров и несколько снижает предсказательную ценность метода.

Константы C лежат в интервале $20-90 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ рад}^{-2}$. Константы C для атомов О и N также не выходят из указанного интервала; при этом идеальные углы принимаются равными 90° (можно, кроме того, считать, что для пирамидального атома азота идеальный угол равен 90° , а для плоского 120°).

Константы C связаны с деформационными силовыми постоянными K_α , которые обычно находят из частот колебательных спектров молекул. По определению,

$$K_\alpha = \frac{1}{N} \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha_{\alpha=\alpha_0}^2},$$

где N — количество эквивалентных взаимодействий, α_e — реальный валентный угол. Если подставить выражение энергии напряжения, то получим

$$K_\alpha = C_\alpha + \frac{\partial f(r)}{\partial \alpha} \left(\frac{\partial r}{\partial \alpha} \right)^2 + \frac{\partial^2 f(r)}{\partial \alpha^2} \frac{\partial r}{\partial \alpha}.$$

Расчеты показывают, что спектроскопические деформационные постоянные примерно в два раза превышают «конформационные» упругие постоянные, поскольку первые включают невалентные взаимодействия.

Теперь нам придется еще раз вернуться к формуле атом-атом-потенциала. Молчаливо подразумевалось, что это взаимодействие является функцией только лишь расстояния между центрами атомов. Без дополнительных исследований, а просто исходя из чистой логики, ясно, что это может быть верно лишь приближенно. Ведь нас интересуют не свободные, а валентно связанные атомы!

Естественно, что, строго говоря, они не могут быть сферически—симметричными.

Расчеты, проводившиеся до сего времени, показывают, что, к счастью, поправку на нецентральность взаимодействия приходится вводить лишь в случае, когда угол χ между отрезком, соединяющим два валентно не связанных атома, с валентной связью существенно превышает 90° .

При межмолекулярных взаимодействиях такая ситуация никогда не возникает. Но при внутримолекулярных взаимодействиях угол χ может достигать значений $110\text{--}120^\circ$.

Если два атома углерода соединены одинарной связью и с одним из этих атомов связан атом А, а с другим атом В, то равновесное расстояние А . . . В больше расстояния между теми же сортами атомов, которое приходится учитывать при расчете межмолекулярных взаимодействий.

Откуда это известно? Дело заключается в том, что потенциалы невалентных взаимодействий, полученные из различных физико-химических данных, дают слишком малые значения для барьеров внутреннего вращения около одинарных связей. Впервые это было показано в работах ^{43, 44}, а затем подтверждено на очень большом числе примеров. Подавляющее большинство исследователей обходят это неприятное обстоятельство (я имею в виду отклонение взаимодействия от центрального) введением в формулу энергии дополнительного, так называемого «торсионного», слагаемого.

Для молекул типа этана это слагаемое имеет вид

$$U = U_0 (1 + \cos 3\varphi),$$

где U_0 — константа данной связи. Разумеется, надо, кроме того, выбрать начало отсчета угла вращения около одинарной связи. Симметрия торсионной функции подбирается так, чтобы она соответствовала симметрии расположения атомов, вращающихся около одинарной связи.

С моей точки зрения, введение торсионного слагаемого нарушает элегантность схемы атом-атом-потенциалов. Современные компьютеры позволили бы учесть зависимость атом-атом-потенциала не только от расстояния между центрами атомов, но и от углов между векторами. Однако пока что никто не разработал программ для такого расчета.

На этом мы заканчиваем обсуждение тех предположений, которые позволяют вычислить энергию взаимодействия валентно не связанных атомов одной молекулы или системы молекул. Мы видим, что в общем случае расчет ведется по формуле

$$U = U_{nb} + U_{el} + U_{nb} + U_{tors} + U_b,$$

где U_{nb} — энергия взаимодействия валентно не связанных атомов, из которых выделена энергия взаимодействия «зарядов на атомах» U_{el} и энергия водородной связи U_{nb} . Последние два слагаемых — это энергия деформации валентных углов и торсионная энергия. Если исследователь

не желает принять допущение о жесткости валентных связей, то он может добавить к написанной формуле еще одно слагаемое, описывающее растяжение связей. Я не вижу в этом необходимости. Известно считанное по пальцам руки число случаев «растянутых» связей. Я бы прежде всего подверг эти экспериментальные работы проверке.

Теперь мы можем перейти к рассмотрению различных приложений метода. Сначала несколько общих замечаний. Исследования, проводимые методом атом-атом-потенциалов, могут преследовать двойную цель: проверку идей метода и поиск наилучших параметров или вычисление структуры и свойств молекул, кристаллов или иных молекулярных систем. Впрочем, авторы многих работ решают одновременно обе задачи.

Исследования, о которых идет речь в этой статье, проводятся сотнями ученых в разных странах. Естественно, они не планируются. Об этом можно пожалеть, поскольку сама собой напрашивается определенная последовательность научных работ: от простого к сложному.

Энергия взаимодействия атомов есть сумма многих слагаемых. Разве не было бы правильным изучать проблемы, «включая» последовательно одно слагаемое за другим? Естественно начать изучение с межмолекулярных взаимодействий жестких молекул, не образующих водородные связи и не обладающих значительными электрическими моментами. В этом случае выражение энергии сведется к одному слагаемому.

Внутри этой первой задачи также имеет смысл проводить исследование в определенном порядке: сначала изучить взаимодействие молекул, построенных из одного сорта атомов. Превосходным началом является исследование кристаллов различных модификаций серы, построенных из молекул S_8 и невалентных взаимодействий в графите. Следующим шагом должно быть изучение межмолекулярных взаимодействий в кристаллах углеводородов, фторводородов, в кристаллах, построенных из атомов серы и фосфора... короче, исследование работоспособности модели на примере жестких молекул, состоящих из двух сортов атомов.

После того как кривые атом-атом-потенциалов выбраны, можно перейти к изучению конформаций молекул, построенных из тех же атомов. Это значит, что в формулу энергии будет введено новое слагаемое. Серией расчетов можно определить значения констант в выражении энергии деформации валентных углов.

Следующим шагом должно бы явиться изучение молекул со свободным вращением. Затем наступает очередь исследования взаимодействий молекул с водородными связями.

К сожалению, эти благие желания не более реалистичны, чем планы уменьшения народонаселения Земли. Исследования в области чистой науки не планируются в мировом масштабе! Многие исследователи торопятся получить конкретные результаты в отношении структуры и свойств интересующих их соединений, не затрудняя себя анализом предела возможностей и точности метода атом-атом-потенциалов. Решение этой задачи, имеющей, по-моему, первостепенное значение, есть дело будущего. Мне остается лишь кратко рассказать об основных областях применения схемы атом-атом-потенциалов, коснувшись тех разделов науки, где этот метод был уже использован, и указав на возможности его применения в некоторых новых областях.

3. УПАКОВКА МОЛЕКУЛ

У меня всегда было впечатление, что географы несколько произвольно указывают место, где начинается река. Река становится полноводной, после того как сливаются несколько маленьких речек, и утверждение.

что какая-то одна из этих речек является зародышем большой реки, носит условный характер.

Не знаю, так ли действительно обстоит дело в гидрологии, но в научных исследованиях в подавляющем большинстве случаев новая область возникает, конечно, на перекрестке нескольких наук.

Автор этой статьи подошел к изучению невалентных взаимодействий, заинтересовавшись в дни своей молодости правилами упаковки органических молекул в кристалле.

30—40 лет назад была известна структура всего лишь каких-нибудь нескольких десятков органических кристаллов. С помощью рентгеноструктурного анализа нельзя было в то время определять координаты

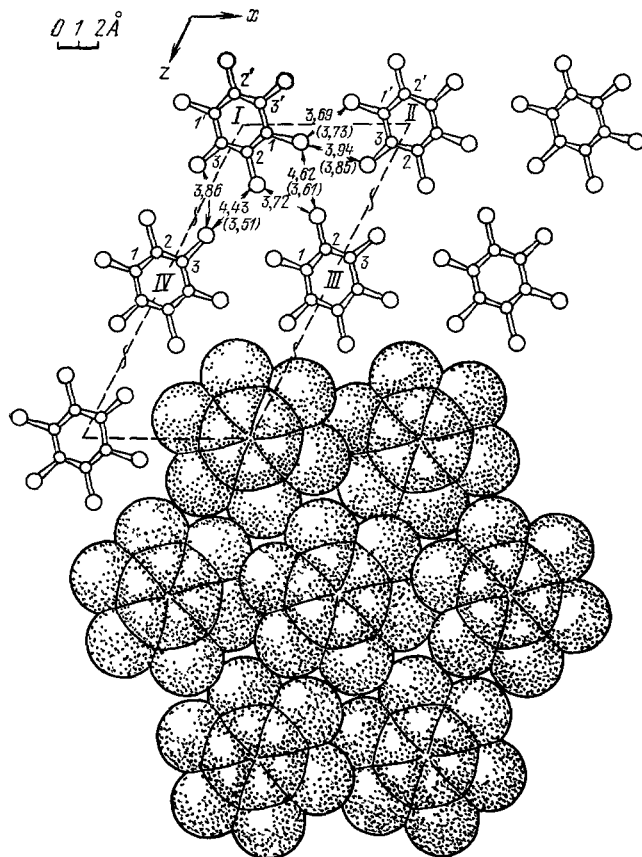


Рис. 2.

атомов водорода. Физическая химия располагала, правда, кое-какими сведениями о расстояниях С — Н или N — Н, но в некоторых случаях кристаллографы не были знакомы с этими работами. Так или иначе, но рисунки структур выполнялись тогда так, как показано на рис. 2 вверху. Создавалось впечатление, что молекулы «висят» в воздухе, и довольно часто можно было встретить в книгах утверждение, что органические кристаллы построены очень рыхло, в противоположность ионным кристаллам, которые подчиняются законам плотной упаковки шаров.

Можно лишь удивляться тому, что модели молекул Стюарта — Бриглеба (см. ⁴³), из которых было ясно, что каждый атом молекулы надо характеризовать не одним, а двумя радиусами — атомным и ван-дер-

ваальсовым, — в течение примерно десяти лет никак не влияли на исследовательские работы по изучению структуры органических веществ. И органическая кристаллохимия возникла лишь тогда, когда была сделана попытка рассмотрения укладки подобных моделей в кристалле. Оказалось, что окантовка молекул межмолекулярными радиусами сразу же приводит, как это видно из рис. 2 внизу, к представлению о плотной упаковке молекул в кристалле. Выступы одной молекулы приходится на впадину соседней. Принцип плотнейшей упаковки был сформулирован в 1945 г. (см. ⁴⁴). Из него вытекал ряд следствий, подробно описанных в монографии автора ⁴. Принцип позволял предсказывать симметрию и характер расположения молекул в кристаллах.

В свою очередь сам принцип плотной упаковки молекул можно рассматривать как закон стремления молекул занять положение, соответствующее минимуму энергии. Если упаковывать в кристалле жесткие молекулы, то все контакты будут равны сумме межмолекулярных радиусов. Так будет обстоять дело, если мы предположим, что атомы молекул взаимодействуют по закону прямоугольного атом-атом-потенциала.

То, что на самом деле контактные расстояния между молекулами лишь в среднем равны сумме межмолекулярных радиусов, а зачастую мы сталкиваемся с отклонениями от этой суммы порядка десяти процентов, наталкивает на мысль о том, что лучшие результаты можно получить, если перейти от этой простой модели к модели мягких молекул. Так мы естественным путем переходим от прямоугольных потенциалов к потенциалам типа тех, которые показаны на рис. 1.

Работа с жесткими молекулярными моделями (техника этой работы описана в уже цитированной монографии) показала, что даже в довольно сложных случаях поиск такого взаимного расположения молекул, при котором все контактные межмолекулярные расстояния выравнены и выступы одной молекулы входят во впадину другой, приводит к правильной структуре. Разумеется, при столь элементарном способе поиска необходимо исходить из известных размеров элементарной ячейки. Симметрия кристалла (то, что кристаллографы называют пространственной группой) также должна быть известна.

Успех работы с жесткими моделями делает понятным совершенно превосходные результаты поиска структуры на основе метода атом-атом-потенциалов. Поскольку метод работает и тогда, когда потенциалы прямоугольные, не приходится удивляться, что разные авторы, работающие с разными потенциалами, приходят к одинаковым выводам в отношении структуры. Главное в методе атом-атом-потенциалов — это правильный выбор равновесного расстояния, т. е. абсциссы потенциальной ямы. Именно поэтому предложенный автором «универсальный» однопараметрический потенциал, который был приведен выше, оказался вполне удовлетворительным для многих целей и вполне хорошим, когда задачей исследователя было определение геометрических параметров структуры.

В настоящее время методом атом-атом-потенциалов определено много десятков, а может быть, и несколько сотен различных структур органических соединений. Принцип работы состоит в следующем. Для каждого мыслимого расположения молекул подсчитывается значение энергии взаимодействия. Учитываются взаимодействия всех пар атомов в радиусе взаимодействия 10—20 Å. Без помощи компьютера такая работа невозможна. Атом-атомные-потенциалы задаются. Задачей компьютера является построение поверхности энергии в многомерном пространстве. Минимум этой поверхности дает значение геометрических параметров структуры, и глубина минимума дает значение энергии решетки (если речь идет о кристалле) или энергию напряжения, если речь идет о молекуле.

Пригодность метода, конечно, надо проверять на наиболее простых примерах. Вполне понятно, что поиск упаковки наиболее прост, если молекула жесткая и занимает в кристалле положение с небольшим числом степеней свободы. Однако плотная упаковка молекул лишь в исключительных случаях осуществляется в кристаллах высокой симметрии. Наиболее часто приходится сталкиваться с моноклинной сингонией. Если молекула обладает центром инверсии, то в заданной ячейке она имеет всего лишь три степени свободы (три эйлеровых угла, определяющих наклоны осей молекулы к осям кристалла). Сама моноклинная ячейка характеризуется четырьмя параметрами¹ (три ребра ячейки и моноклинный угол). Таким образом, даже и в этом не слишком сложном случае мы имеем дело с семипараметрической задачей, т. е. с семимерной поверхностью энергии.¹

Если речь идет о доказательстве справедливости метода или об уточнении каких-либо элементов структуры, или об уточнении вида кривых атом-атом-потенциалов, то объем вычислений относительно невелик. В этом случае берется наугад совокупность параметров, которая должна не слишком отличаться от истинной, и вычисляются значения энергии вблизи этой точки. Компьютер приводит нас к ближайшему минимуму энергии. Чтобы быть уверенным, что этот минимум является истинным, следует провести несколько расчетов, исходя из разных начальных точек. Если во всех таких расчетах мы всегда «сваливаемся» в одну и ту же потенциальную яму, то это оставляет чувство уверенности в правильности расчета. Успех подобных вычислений превосходит все ожидания. В работах разных авторов очень часто можно встретить выражения изумления по поводу точности, с которой найденный минимум энергии соответствует реально наблюдаемой структуре, рассчитанные и опытные значения параметров отличаются на сотые доли ангстрема, а углы, определяющие ориентацию молекул, — на 1—2 градуса.

Несколько хуже обстоят дела, когда при поиске оптимальной укладки молекул мы не предполагаем а priori заданной пространственную группу симметрии кристалла. В этом случае зачастую оказывается, что метод не в состоянии выбрать из нескольких возможных групп симметрии ту, которая соответствует эксперименту. В частности, оптимальная упаковка молекул бифенилена и толана в кристалле с симметрией $P2_1/a$, $z = 2$ приводит к тому же значению потенциальной энергии, что и упаковка в кристаллах с экспериментально наблюдаемой группой симметрии ($P2_1/a$, $z_1 = 2$, $z_2 = 4$ для бифенилена и $P2_1/a$, $z_1 = z_2 = 2$ для толана). Другими словами, тонкие эффекты, ответственные за стабильность той или иной возможности структуры кристалла (обычно это эффекты порядка 0,01—0,1 ккал/моль) оказываются за пределами точности метода. То же иногда происходит и при попытках использовать метод атом-атомных-потенциалов для расчета фазовых переходов. Так, моноклинная модификация бензола, согласно расчетам, оказывается более устойчивой, чем ромбическая при всех давлениях, в то время как в эксперименте моноклинная фаза наблюдается лишь при давлениях свыше 12 кбар.

Я не склонен, однако, рассматривать приведенные только что примеры как факт, свидетельствующий о несостоятельности метода. С формально-математической точки зрения схема атом-атом-потенциалов есть не что иное, как попытка разложить межмолекулярный потенциал по некоторому (разумеется, неполному) базису функций вида r_{ij}^{-6} , $\exp(-\alpha r_{ij})$ и т. д. Чем шире базис этого разложения, тем более адекватное представление межмолекулярного потенциала можно надеяться получить и, следовательно, более тонкие физические явления можно описать. В том же случае бензола оказывается, что включение в базис функций вида с эмпирически-

ми «зарядами» на атомах уже позволяет правильно расставить обе полиморфные модификации по шкале давлений.

И еще одно замечание. Как я только что сказал, схему атом-атомных потенциалов можно рассматривать как разложение межмолекулярного потенциала по некоторому неполному базисному набору сферически-симметричных атом-атомных функций. Чисто формально такое разложение не более и не менее обосновано, чем разложение полной волновой функции системы по функциям, локализованным на отдельных атомах, что часто практикуется в квантовой химии. И в том, и в другом случае заманчиво использовать наиболее короткий базис разложения, введя в расчет минимальное число параметров. Ясно, что для достижения этой цели атом-атомные базисные функции должны воспроизводить зависимость от расстояния наиболее существенных взаимодействий, скажем, дисперсионных (r_{ij}^{-6}), кулоновских (r_{ij}^{-1}) и взаимодействий, связанных с перекрытием электронных оболочек ($\exp - ar_{ij}$). В то же время было бы ошибочным связывать эмпирически найденные параметры этого разложения с какими-либо физическими свойствами атомов, скажем, отождествлять множители перед r_{ij}^{-1} с произведениями атомных зарядов или пытаться извлечь из величины параметра A перед r_{ij}^{-6} информацию об атомных поляризуемостях или потенциалах ионизации с помощью известной формулы Лондона. Действительно, поскольку базис разложения не является полным, то различные типы взаимодействий оказываются «перемешанными» и, следовательно, параметры разложения межмолекулярного потенциала теряют свой первоначальный физический смысл. Необходимо также подчеркнуть, что при эмпирической подгонке параметров разложения по известным свойствам кристалла все типы взаимодействий оказываются эффективным образом учтенными в потенциале, безотносительно к тому, фигурируют или нет в базисе разложения соответствующие аналитические члены. Весь вопрос при этом сводится к тому, в какой степени эти взаимодействия учитываются и сколь широк должен быть базис разложения для воспроизведения той или иной совокупности свойств. В случае углеводородов практика расчетов показывает, что базис (r_{ij}^{-6} , $\exp(-ar_{ij})$) с шестью-семью независимыми параметрами вполне достаточен для расчетов параметров структуры, теплот сублимации, фононных спектров, упругих свойств, барьеров реориентации и термодинамических функций.

С развитием вычислительной техники число работ, посвященных расчетам упаковки молекул в кристаллах с использованием атом-атом-потенциала возросло. Так, например, Симонетта с сотрудниками проводили серию исследований, описанных в обзоре ⁴⁵, основной целью которых было рассмотрение конформации производных дифенила в свободном состоянии и в кристалле. Хотя, вообще говоря, упаковка не вносит существенных изменений в конформацию молекул, в особенности в межатомные расстояния, межмолекулярные силы в кристалле могут заметно менять углы вращения вокруг одинарных связей. Авторы в рамках аддитивной модели межмолекулярных взаимодействий рассчитали конформацию свободных молекул в кристаллах, причем, кроме вращательных степеней свободы молекулы как целого, здесь учитывалась возможность поворота вокруг связи между фенильными кольцами. Согласно расчетной упаковке молекул с данными рентгеноструктурного анализа, проведенного авторами, дали основание полагать, что параметры потенциала, использовавшиеся для расчета конформации свободной молекулы, выбраны правильно. Ими же были проведены аналогичные исследования для ряда производных дифенила.

Соотношение внутри- и межмолекулярных невалентных взаимодействий и их влияние на упаковку молекул рассматривается также в рабо-

тах^{46, 47}, где описан расчет структур бензола, дифенила и других соединений, причем молекулы рассматривались как жесткие и как нежесткие.

Если в первых работах, посвященных упаковке молекул в кристалле, основное внимание уделялось неполярным молекулам, то теперь с ростом интереса к расчетному изучению конформации и упаковки полипептидов и белков возникла необходимость подбора параметров потенциалов для взаимодействия полярных молекул с учетом вклада водородной связи. Группой Шераги на большом ряде объектов, включающих алифатические и ароматические молекулы, серу- и азотсодержащие циклы, карбоновые кислоты, амины и амиды, был проведен подбор параметров, позволяющих рассчитывать упаковку такого рода объектов⁴⁸. Дисперсионные взаимодействия учитывались с помощью потенциала Леннарда-Джонса, электростатические — по формуле Кулона, а энергия водородной связи по потенциалу Леннарда-Джонса со специально подобранными параметрами. В работах⁴⁹⁻⁵¹ в хорошем согласии с экспериментальными рентгенографическими данными расчетным путем была определена упаковка большого ряда аминокислот, включая несколько полиаминокислот.

В серии статей Халгера и др., озаглавленной «Энергетические функции для пептидов и белков»⁵²⁻⁵⁴, на основе расчета оптимальной упаковки десяти различных молекул, содержащих амидные группировки, были подобраны параметры потенциалов типа Леннарда-Джонса и кулоновского (водородная связь хорошо описывалась в рамках этих потенциалов), которые затем были использованы для расчета упаковки в десяти кристаллах, причем в трех из них, впервые для таких объектов, в качестве исходных данных бралось лишь число молекул в ячейке. Расчетные и экспериментальные данные хорошо согласовывались; отклонения расчетных межмолекулярных контактов от экспериментальных колеблются в пределах от 0,04 до 0,18 Å, длина водородной связи — до 0,09 Å и углы при водородных связях от 0,5 до 11,9°. К этой группе относится также работа Рамачандрана и др.⁵⁵.

При исследовании кристаллической структуры, состоящей из полимерных молекул, недостаток рентгенографических данных делает особенно необходимыми машинные расчеты упаковки. Во многих случаях только привлечение расчетных данных дает возможность провести полную расшифровку кристаллической структуры. Так, Цугенмайер и др.⁵⁶⁻⁵⁸ изучали упаковку молекул полисахаридов и их производных следующим путем. На первом этапе проводился конформационный анализ изолированных молекул с учетом внутримолекулярных дисперсионных взаимодействий и водородных связей. Следующим шагом был расчет оптимальной упаковки цепей в кристалле с учетом только энергии отталкивания. Затем для расчетных моделей выделялись структурные факторы и сопоставлялись с экспериментальными значениями. Таким путем были изучены многие кристаллические структуры. В работе⁵⁹ аналогичным способом была установлена структура двух полиморфных модификаций целлюлозы.

Кроме описанных выше исследований, еще в большом ряде работ приводятся данные расчетов кристаллических структур, состоящих как из полимерных^{60, 61}, так и из малых молекул^{63, 64}.

Таким образом, развитие техники расчета кристаллической упаковки и детальная проверка параметризации на примерах расчета структур, состоящих из малых молекул, делает все более широкими возможности применения этого метода к расчетам структур, состоящих из макромолекул, в частности, белков.

В настоящее время можно считать доказанным, что экспериментально наблюдаемая структура соответствует минимуму на многомерной поверхности энергии взаимодействия. Конечно, нужно помнить, что реальная

структура соответствует минимуму свободной энергии, в выражение которой потенциальная энергия взаимодействия входит лишь как слабое. Однако при абсолютном нуле температуры свободная энергия отличается от потенциальной энергии лишь на величину нулевой энергии, которая очень мала для органических кристаллов. Желая быть ригористичным, следует сравнивать результаты расчета и опыта при низких температурах.

Требовательный исследователь может все же остаться недовольным. Он может просить пропагандиста теории дать доказательства того, что найденный минимум наиболее глубокий из всех мыслимых минимумов. Строго говоря, удовлетворить такому требованию нельзя. В принципе, возможно существование кристалла, в ячейке которого содержится любое число молекул. Мыслима также любая группа симметрии (а их 219).

Однако нет никакой необходимости ставить перед теорией подобные задачи. Во-первых, хорошо известно, что подавляющее большинство органических кристаллов принимает симметрию совершенно незначительного числа пространственных групп^{4, 65}. Также известно, что число независимых молекул в элементарной ячейке, как правило, минимально. Если исследователь располагает монокристаллом вещества, которое его интересует, то он может определить размер ячейки, ее симметрию и число молекул в течение одного рабочего дня, после чего поручить компьютеру поиск взаимного расположения молекул.

И, наконец, важно еще следующее положение. Допустим, нас интересуют свойства несинтезированного соединения или речь идет о недоступном веществе, или вещество не дает пригодных для эксперимента кристаллов. В этом случае оказывается целесообразным *допустить*, что вещество образует кристалл некоторой симметрии и в ячейке находится минимальное число молекул. Шансы правильно угадать достаточно велики. Скажем, примерно половина молекул, обладающих центром симметрии, кристаллизуется в группе симметрии $P2_1$, с двумя молекулами в ячейке, более половины асимметричных молекул кристаллизуется в пространственных группах $P2_1$ или $P2_12_12_1$. Компьютер найдет размеры ячейки и взаимное расположение молекул.

Но даже если мы ошиблись в произвольном допущении вида симметрии, все же можно полагать с большой долей вероятности, что свойства этого «выдуманного» нами кристалла близки к свойствам реального кристалла. Например, плотность кристалла несинтезированного соединения может быть определена достаточно уверенно.

Конечно, нельзя забывать о том, что метод атом-атом-потенциалов базируется на многих произвольных допущениях. Поэтому исследователь должен быть готовым встретиться с таким случаем, когда на многомерной энергетической поверхности будет не один минимум, а много минимумов, близких по глубине. В этом случае нельзя ручаться, что истинным является самый глубокий. Но важно, что один из наиболее глубоких минимумов всегда соответствует реальной структуре.

К такого рода выводам приводят нас расчеты, сделанные доселе. Будущие исследования, несомненно, позволят уточнить возможности предсказания структуры кристаллов.

Предвычисление молекулярной упаковки может принести большую пользу тем лицам, которые заняты изучением химических реакций, протекающих в твердом состоянии.

Я кратко остановлюсь на исследованиях влияния упаковки молекул в кристалле для синтетической органической химии. Примеры заимствованы из обзорной статьи⁶⁶, автор которой является одним из пионеров этой области.

Исследованиям химических реакций в твердой фазе придавалось до последнего времени незаслуженно малое внимание. Твердофазные реакции имеют следующие достоинства. Во-первых, молекулы в кристалле обладают, как правило, одной, редко двумя определенными конформациями. Во-вторых, поскольку взаимное расположение молекул строго фиксировано (в противоположность тому, что имеет место в жидкой фазе или растворе), то ход химической реакции в значительной степени предопределен этим расположением. Создается возможность направленного химического синтеза.

Исследователь может, например, использовать определенное взаимное расположение молекул в кристалле, «играя» на различии структур различных полиморфных модификаций одного и того же вещества.

Роль упаковки молекул при полимеризации можно иллюстрировать рис. 3, взятым из работ ⁶⁷, ⁶⁸. Подобный синтез удастся провести, воздействуя теплом или светом только на монокристалл вещества. Процесс

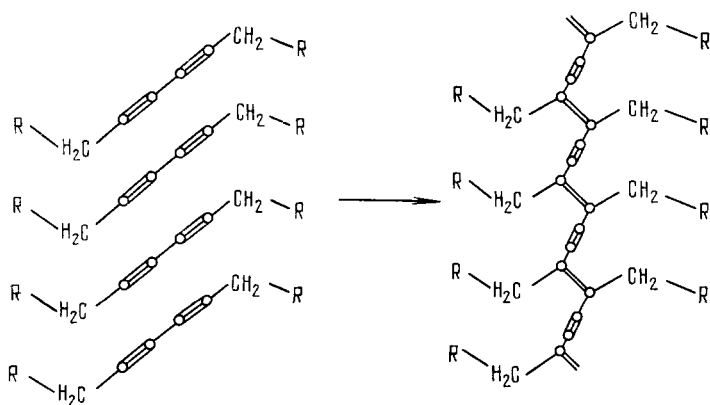


Рис. 3.

оказывается возможным благодаря тому, что возникновение химической связи может произойти без смещения центров молекул.

В ряде элегантных работ (см. ⁶⁹) было показано, что исход реакций, происходящих в твердом состоянии, зависит в некоторых случаях от структурных дефектов в кристаллах. Так, например, антрацен фотодимеризуется, несмотря на то, что с точки зрения упаковки молекул эта реакция невозможна (реакционные центры далеки друг от друга). Если же учесть сдвиги вдоль определенных кристаллографических направлений, которые происходят благодаря дислокациям, то димеризация становится легко объяснимой. Возможны также случаи, когда благодаря дефектам кристалла образуется не тот изомер, которого следовало бы ожидать, если бы структура была бездефектной.

Другим интересным примером химических реакций в твердой фазе, в которых упаковка молекул может оказать решающее влияние, являются реакции монокристаллов с газами. Можно, например, наглядно показать, что в случае полярных кристаллов действие газа на твердое тело зависит от того, какой «стороной» обращен кристалл к потоку газовых молекул.

Анизотропия химических реакций твердых тел с газами наблюдалась на многих примерах ⁷⁰.

И здесь, как и в случае фотодимеризации, в некоторых случаях определяющую роль играет структура идеального кристалла, а в других

существенную роль играет направление дислокаций. Это было показано в работе ⁷¹.

Я остановился на твердофазных реакциях, исход которых зависит от характера взаимного расположения молекул, для того, чтобы указать на возможное, еще до сих пор не использованное применение схемы атом-атом-потенциалов.

Простые идеи, лежащие в основе этой модели, разрешают не только предсказывать упаковку кристаллов молекул в кристаллах для случаев, когда по тем или иным причинам эксперимент затруднен, но позволяют надеяться на то, что этот метод даст возможность вычислить активационные барьеры, которые надо преодолеть молекулам для того, чтобы приблизиться на расстояние, необходимое для образования химической связи. Безусловно, возможны вычисления энергии дислокаций. Можно пытаться исследовать диффузию молекул в твердом теле. Подобные вычисления могут оказаться особенно полезными по той причине, что экспериментальное изучение твердофазных реакций зачастую связано с преодолением больших трудностей.

4. КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Первым шагом конформационного анализа является выбор независимых параметров, определяющих геометрию молекулы. В случае, если исследователь придерживается точки зрения автора этой статьи и полагает длины связей неизменными, параметрами являются валентные углы и углы вращения около одинарных связей.

Для несложного примера возможен обзор всей конформационной карты, т. е. можно иметь суждение о потенциальной энергии для любых параметров. В более сложных случаях ограничиваются рассмотрением сечений многомерной энергетической поверхности.

Сведения, которые интересуют химика, — это параметры минимума или минимумов (если их несколько) на карте энергии. Интересны также значения глубин потенциальных ям. В ряде случаев существенно знать барьеры перехода от одной конформации к другой. Компьютер всегда может найти наиболее удобный «путь» перехода, т. е. отыскать такую последовательность конформаций, которая связана с преодолением наименьших препятствий.

Если у молекулы один-единственный минимум энергии, как это обычно бывает в случае перегруженных ароматических молекул, то вычисление весьма просто. Достаточно выбрать произвольные значения параметров молекулы. Компьютер сам приведет к правильному решению. Однако в сложных случаях, в особенности тогда, когда молекула содержит много одинарных связей, исходя при расчете из произвольной точки, мы никогда не можем быть уверены, что компьютер приведет нас в точку самого глубокого (как говорят, глобального) минимума. Выход из ситуации лишь один — необходимо «прощупать всю энергетическую поверхность».

Задача поиска глобального минимума сложной функции является математической задачей. Интересующийся читатель должен обратиться к книгам по нелинейному программированию.

Исследование всей конформационной карты и определение координат всех минимумов проводилось для представителей самых различных классов органических веществ. Нет никакой возможности не только изложить содержание этих работ, но даже и просто перечислить их. Отшлем читателя к монографиям ^{8, 10}, а здесь в качестве примера приведем результаты

лишь одной работы⁷². На рис. 4 приводятся пути интерконверсии в циклогексane. Вычислен путь изомеризации. По осям вращения отложены углы вращения вокруг связей C_3-C_4 и C_2-C_3 . Отклонения атомов углерода от плоскости показаны в масштабе, причем угол зрения таков, что атом C_3 находится над атомом C_2 . Как видно из рисунка, интерконверсия совершается без серьезных деформаций этиленовой системы. Седловой точке

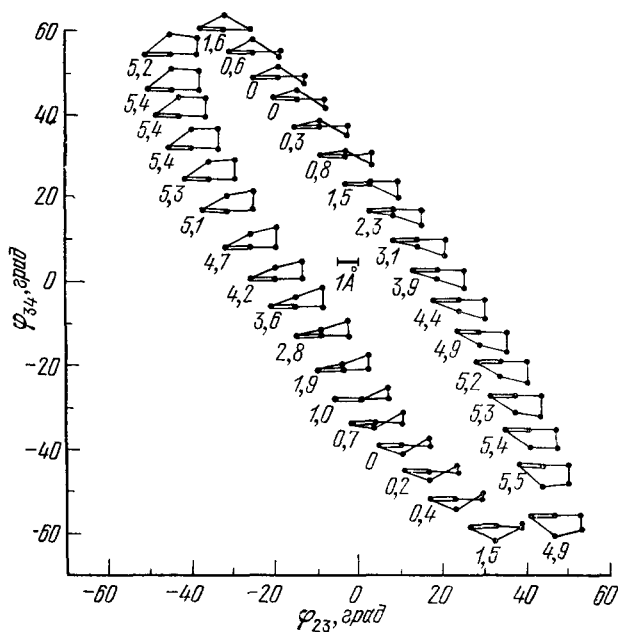


Рис. 4.

соответствует конформация «ванны» с энергией 5,4 ккал/моль, что совпадает с опытом.

Метод атом-атом-потенциалов находит широкое применение в исследовании конформаций биологических макромолекул. Огромное число независимых параметров заставляет либо идти здесь на упрощения, либо ограничиться уточнением грубого эксперимента.

Остановимся коротко на проблеме конформаций глобулярных белков. К настоящему времени методом рентгеноструктурного анализа изучено пространственное строение около 50 белков. Однако точность определения координат атомов (при типичном для таких исследований разрешении 2—3 Å) не очень высока. Поэтому если подсчитать по данным оригинальных работ расстояния, скажем, между связанными простой связью атомами углерода, то многие из них окажутся менее или более 2 Å; нереалистичными будут и значения различных валентных углов. Поэтому в ряде работ⁷³⁻⁷⁶ была поставлена задача уточнения координат атомов белка с учетом атом-атомных потенциальных функций. Минимум потенциальной энергии в этом случае ищется по всем независимым координатам, исходя из нулевого приближения, соответствующего экспериментально определенной структуре (в ряде случаев, чтобы не уйти далеко от начальной структуры, отклонения от нее добавляют с некоторыми весами к потенциальной энергии в виде «штрафной» функции). Нет сомнения, что в ближайшем

будущем метод атом-атом-потенциалов будет широко использоваться на заключительной стадии расшифровки трехмерной структуры глобулярных белков.

Не менее интересной представляется задача предсказания пространственной структуры по первичной структуре (аминокислотной последовательности). Эта задача, конечно, связана с огромными вычислительными трудностями, поскольку потенциальная энергия даже стремительно маленьких белков зависит более чем от 100 переменных, а число локальных минимумов чрезвычайно велико. Однако недавно Левитту⁷⁷ удалось найти некоторые упрощающие приближения, которые в конечном счете привели к возможности рассчитать структуру ингибитора химотрипсина — белка, состоящего из 58 остатков. Полученные им результаты неплохо согласуются с опытом и дают основание надеяться, что проблема предсказания пространственной структуры белков когда-нибудь будет решена.

Сотни исследований посвящены изучению конформаций полипептидов (см., например⁷⁸⁻⁸⁷). Вполне очевидна большая значимость этих работ для проблемы белка.

Метод атом-атом-потенциалов широко применяется для решения и других проблем молекулярной биологии. Так, в работах⁸⁸⁻⁹⁰ изучалась связь активности с конформациями некоторых биологических молекул. Несколько групп исследователей занято изучением конформаций нуклеиновых кислот⁹¹⁻⁹⁶.

подавляющее большинство вычислений конформаций проводится для «свободных» молекул. Иными словами, не принимается во внимание влияние среды. Автор этой статьи неоднократно подчеркивал, что кристаллическое поле не оказывает ни малейшего влияния на длины связей и лишь в незначительной степени сказывается на значениях валентных углов. Это обстоятельство важно подчеркнуть, ибо зачастую химик-теоретик, желающий найти в опыте подтверждение своим сложным рассуждениям о $\pi-\pi$ и $\pi-\sigma$ сопряжениях и не находящий нужного ему совпадения с данными рентгеноструктурного анализа кристаллов, сваливает это неприятное для него обстоятельство на то, что физик определил структуру молекулы в кристалле, а его рассуждения относятся к свободной молекуле.

Однако и опыт, и расчеты решительно запрещают выводы такого рода. О том, что кристаллическое поле не влияет на длины связей молекул, можно судить самым различным способом⁸. Можно сравнивать длины связей, которые заведомо эквивалентны с точки зрения химика, а в кристалле неравнозначны из-за симметрии положения, занимаемой молекулой. Таких примеров огромное количество.

Как правило, молекулы, обладающие тремя плоскостями зеркальной симметрии (типа нафталина), занимают в кристалле положение с центром инверсии. Если бы кристаллическое поле сказывалось сколько-нибудь существенно на длинах связей, то расстояния, например, C_1-C_2 должны были бы отличаться от расстояния C_3-C_4 . Однако во всех хороших работах химически тождественные связи оказываются равными по длине, несмотря на то, что они находятся в разных кристаллических полях. Столь же убедительными являются сопоставления длин связей и валентных углов двух тождественных, но кристаллографически неэквивалентных молекул (с такими случаями мы сталкиваемся в кристаллах толана, стильбена, аценафтена и многих других). В работе⁹⁷ был произведен очень аккуратный расчет методом атом-атом-потенциалов влияния кристаллического поля на геометрию молекулы серы. Энергия искажения молекулы оказалась равной ничтожной величине 0,084 ккал/моль. Геометрия свободной молекулы и молекулы в кристалле совпадают в пределах опыта.

Означает ли это, что влияние кристаллического поля на конформацию молекулы никогда не проявляется? Нет, не означает. Если возможно вращение около одинарных связей, то зачастую оно связано с незначительными энергетическими затратами и совершается силами кристаллического поля.

В этих случаях, занимаясь минимизацией энергии, мы должны одновременно учитывать параметры упаковки молекул и параметры внутреннего вращения. Имеется ряд подобных исследований (см. первую работу такого типа для дибензила⁹⁸, а также ряд работ, цитированных на с. 405—406,⁴⁵⁻⁴⁷). Минимум энергетической поверхности одновременно дает параметры упаковки и значения угла внутреннего вращения, которое может существенно отличаться (в случае пологих барьеров вращения) от значения для оптимальной конформации свободной молекулы.

Одно из последних исследований этого рода рассматривает полиморфное превращение паратерфенила⁹⁹ (линейной молекулы, состоящей из трех бензольных колец), которое происходит при температуре 110 °К. Молекулы при этом перестают быть планарными. Расчет методом атом-атом-потенциалов дает превосходное совпадение, как и в других аналогичных случаях, с данными рентгеноструктурного исследования.

Молекулы в растворе также меняют свою конформацию только за счет изменения углов внутреннего вращения. Однако в этом случае учет действия среды существенно труднее. Поскольку для проблемы структуры биологических молекул влияние воды является исключительно важным, проделан ряд исследований, в которых мы находим попытки учесть влияние растворителя в рамках модели атом-атом-потенциалов. Так, например, в работах^{100, 103} в потенциальную функцию вводятся слагаемые, с помощью которых мы пытаемся учесть стремление неполярных групп находиться в контакте друг с другом (гидрофобные взаимодействия).

5. СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Умение рассчитывать межмолекулярные взаимодействия дает в руки исследователя ключ, с помощью которого могут быть решены самые различные задачи физики молекулярных кристаллов и физической химии.

Вполне естественно, что львиная доля расчетов, произведенных методом атом-атом-потенциалов, относится к предсказанию конформаций молекул и упаковки молекул в кристалле.

Однако успех схемы атом-атом-потенциалов был продемонстрирован и для многих других областей.

Физиков, естественно, интересовала возможность вычисления динамики решетки, построенной из молекул. Жесткие молекулы совершают трансляционные колебания (линейные смещения центра тяжести молекул) и либрационные колебания (небольшие покачивания около трех осей). Частоты этих колебаний могут быть определены на опыте. Что же касается предсказания значений этих частот и их зависимости от температуры, то они стали возможными лишь с помощью метода атом-атом-потенциалов.

Мы не станем здесь приводить общеизвестные формулы определения частот колебаний, отсылая читателя к монографии автора⁸ и к общей литературе. Достаточно напомнить, что частоты колебания могут быть вычислены, если известны вторые производные от потенциальной энергии по величинам смещений молекулы от равновесного положения.

Подобные расчеты были произведены для довольно большого числа ароматических кристаллов. Одним из последних исследований является работа¹⁰⁴, в которой весьма тщательно изучены колебания решетки серы. Вычислены были не только частоты колебаний, которые сравниваются

с рамановскими спектрами, но и интенсивности рассеяния нейтронов, которые, как известно, также определяются колебаниями решетки. Совпадение с опытом оказалось вполне удовлетворительным. Следует подчеркнуть, что потенциал взаимодействия валентно не связанных атомов серы был взят из совершенно независимых расчетов структуры кристалла.

В расчетах этого типа принимается так называемая квазигармоническая модель кристалла. Это значит, что колебания предполагаются гармоническими при любой температуре, а зависимость частот от температуры возникает благодаря тепловому расширению (меняются расстояния между молекулами, а следовательно, и силы взаимодействия).

Зная спектр колебаний решетки, можно вычислить термодинамические функции кристалла. Такие расчеты были описаны в ⁸, однако следует подчеркнуть, что они либо громоздки, либо носят приближенный характер, ибо термодинамические величины выражаются через так называемую характеристическую температуру кристалла. Последние данные о расчетах характеристических температур читатель найдет в ¹⁰⁵. Другой подход к вычислению термодинамических функций кристаллов основан на так называемой ячеечной модели. Данный подход, предложенный Леннард-Джонсом и Девоншайром ¹⁰⁶, основывается на трех основных допущениях:

а) объем системы, состоящей из N молекул, может быть разбит на N идентичных ячеек, каждая из которых может содержать лишь по одной молекуле;

б) ячейки могут быть выбраны таким образом, что их центры образуют правильную решетку;

в) движение молекулы в ячейке происходит независимо от движения молекул в соседних ячейках.

Первоначально ячеечная модель предназначалась для вычисления свойств простых жидкостей. Несмотря на это, она применима и для твердых кристаллических тел, причем с гораздо большим успехом, поскольку допущения а) и б) значительно более уместны для кристалла, чем для жидкости.

Сопоставляя ячеечную модель с квазигармоническим приближением, мы видим, что ячеечная модель не вводит предположения о гармоничности сил взаимодействия между частицами, заменяя его предположением о независимости движения отдельных частиц. В этом отношении ячеечная модель аналогична эйнштейновской модели кристалла, но, в отличие от последней, учитывает ангармонизм колебаний ¹⁰⁷.

Из весьма общих соображений следует, что в случае низких температур более адекватную модель кристалла должно давать квазигармоническое приближение, а в случае высоких — ячеечная модель.

Действительно, при низких температурах основной вклад в свободную энергию кристалла дают низкие частоты. Движение молекул, соответствующее низкочастотным колебаниям, — это движение, при котором молекулы движутся почти синфазно на протяжении довольно больших расстояний. Понятно, что адекватное описание такого движения должно полностью учитывать корреляции смещений отдельных молекул. В модели гармонических осцилляторов эти корреляции могут быть учтены вполне строго.

В случае высоких температур наибольший вклад в свободную энергию кристалла дают, наоборот, высокие частоты. Движение молекул, описываемое высокочастотными колебаниями, можно приближенно рассматривать как независимое. Поэтому допущение в), вводимое ячеечной моделью, является вполне приемлемым. Кроме того, ячеечная модель позволяет учесть ангармонизм колебаний, который становится существенным как раз в высокотемпературной области.

Сопоставление квазигармонического приближения и ячеечной модели с результатами машинного эксперимента для простейших молекулярных кристаллов показывает, что ячеечная модель более адекватно воспроизводит термодинамику кристалла, начиная с температур порядка $\theta/2$ ^{108, 109}.

Формулы для вычисления термодинамических функций в рамках ячеечной модели можно получить следующим образом. Обозначим конфигурационную часть гиббсовской функции распределения как $P = P(q_1, \dots, q_N)$:

$$P = Q^{-1} \exp \left[-\frac{U(q_1, \dots, q_N)}{kT} \right],$$

где

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

— конфигурационный интеграл, а $U(q_1, \dots, q_N)$ — потенциальная энергия системы.

Допущение о независимости движения отдельных молекул означает, что P можно записать в виде произведения одночастичных функций распределения $P = \prod_{i=1}^N \rho(q_i)$. Наилучшее представление P в данном виде можно получить минимизацией функционала свободной энергии, выраженного через $\rho(q_i)$. Данная процедура была проведена Кирквудом в ¹¹⁰. В результате были получены уравнения самосогласования для $\rho(q_i)$, которые после небольшой модификации можно записать в виде

$$\rho(q_i) = \exp \left[-\frac{\psi(q_i)}{kT} \right] \left\{ \int_{\Delta_i} \exp \left[-\frac{\psi(q_i)}{kT} \right] dq_1 \right\}^{-1},$$

где

$$\psi(q_i) = \sum_{j \neq i} \int_{\Delta_j} U(q_i, q_j) \rho(q_j) dq_j;$$

$\psi(q_i)$ имеет смысл некоторого эффективного потенциала, в поле которого движется i -я молекула; $U(q_i, q_j)$ — энергия взаимодействия молекул i и j , Δ_i — объем ячейки, ограничивающей движение i -й молекулы.

Уравнения самосогласования можно решать методом итераций. Если принять в качестве нулевого приближения, что

$$\rho^0(q_i) = \delta(q_i - \bar{q}_i),$$

где $\psi(q_i)$ — среднее значение координат i -й молекулы, то в качестве первого приближения для $\psi(q_i)$ получим

$$\psi^{(1)}(q_i) = \sum_{j \neq i} U(q_i, \bar{q}_j) = U(q_i),$$

т. е. в первом приближении, которое, собственно, и называют ячеечной моделью, потенциал $\psi(q_i)$ представляет собой потенциальную энергию взаимодействия i -й молекулы с молекулами окружающими, фиксированными в своих средних положениях.

Конфигурационный интеграл системы имеет в ячеечной модели вид

$$Q = \exp\left(-\frac{U_0}{2kT}\right) v_f,$$

где $U_0 = U(\bar{q})/2$ — решеточная энергия, а

$$v_f = \int_{\Delta} \exp\left[-\frac{U(q)U(\bar{q})}{kT}\right] dq$$

— так называемый «свободный объем».

Далее можно легко получить выражения для всех термодинамических функций (см., например, ¹¹¹). Для молекул с тремя вращательными и тремя поступательными степенями свободы внутренняя энергия, например, вычисляется по формуле

$$E = \langle U \rangle - \frac{1}{2}U_0 + \frac{6}{2}kT,$$

где скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по состояниям молекулы, движущейся в поле $U(q)$, т. е.

$$\langle U \rangle = v_f^{-1} \int_{\Delta} \varphi(q) \exp\left[-\frac{U(q) - U(\bar{q})}{kT}\right] dq$$

для любой функции $\varphi(q)$.

Расчет термодинамических функций кристалла сводится в ячеечной модели к вычислению шестимерных интегралов. Для оценки этих интегралов удобно использовать метод «существенной выборки» ¹¹². Обозначим подынтегральную функцию как $f(q)$. Пусть $g(q)$ — некоторая положительно определенная функция, нормированная в Δ на единицу. Если $q^{(1)}, \dots, q^{(n)}$ — случайные точки, распределенные с плотностью вероятности $g(q)$, то легко показать, что величина

$$Q_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{f(q^{(i)})}{g(q^{(i)})}$$

сходится по вероятности к искомому интегралу:

$$Q_n \rightarrow I = \int_{\Delta} [f(q) \alpha q = \int_{\Delta} \varphi(q) \exp\left[-\frac{U(q) - U(\bar{q})}{kT}\right] dq.$$

Можно также показать, что вероятная ошибка данной оценки минимальна тогда, когда плотность $g(q)$ пропорциональна $|f(q)|$ ¹¹³. Поэтому для достижения наилучшей сходимости функция $g(q)$ должна выбираться таким образом, чтобы по возможности хорошо воспроизводить поведение $|f(q)|$ в области интегрирования.

В ^{113, 114} мы использовали в качестве $g(q)$ гауссово распределение,

$$g(q) = \prod_{\alpha=1}^6 \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_{\alpha}} \exp\left[-\frac{(q_{\alpha} - \bar{q}_{\alpha})^2}{2\sigma_{\alpha}^2}\right]$$

с дисперсиями σ_{α} , подобранными методом наименьших квадратов из условия наилучшей аппроксимации потенциальной поверхности $[U(q) - U(\bar{q})]/kT$ квадратичной формой диагонального вида $\sum_{\alpha=1}^6 (q_{\alpha} - \bar{q}_{\alpha})^2/2\sigma_{\alpha}^2$.

Данный выбор $g(q)$ оказался весьма эффективным. Так, уже при $n = 10^3$ вероятная ошибка расчета свободной и внутренней энергии не превышала нескольких сотых *ккал/моль*, а энтропии и теплоемкости — $0,2 \div 0,3$ *ккал/моль·град*.

Описанный только что метод был использован в ^{113, 114} для вычисления термодинамических функций кристаллов бензола, нафталина и антрацена, и результаты расчетов обнаружили очень хорошее согласие с экспериментом.

Ячеичная модель может быть весьма успешно использована и для расчетов фазовых переходов в пластическое состояние.

Рассмотрим случай, когда молекула в кристалле может занимать любое из двух предпочтительных состояний, скажем, q^1 и q^2 . В этом случае нулевое приближение к решению уравнений самосогласования можно записать в виде

$$\rho^{(0)}(q_i) = W_i \sigma(q_i - q_i^1) + (1 - W_i) \sigma(q_i - q_i^2),$$

где W_i — вероятность того, что молекула i находится в состоянии q_i^1 . В данном случае конечный вид выражений для термодинамических функций не меняется, исключая то обстоятельство, что при вычислении потенциала среднего поля $\psi(q) = U(q)$ каждая из молекул окружения должна быть «усреднена» с дискретными вероятностями W_i и $(1 - W_i)$:

$$U(q) = \sum_{i>1}^N [W_i U(q_i q_i^1) + (1 - W_i) U(q_i q_i^2)].$$

Проблема определения вероятностей представляет собой проблему расчета функции распределения молекул по дискретным состояниям q_i^1 и q_i^2 и может быть решена в рамках модели Изинга (см. ¹¹⁵).

Используя данный подход, мы в результате можем не только описать переход порядок — беспорядок, но и учесть изменение в колебательном движении молекул, сопутствующее этому переходу. Необходимость такого учета очевидна. Так, для адамантана, в котором имеются два наиболее предпочтительных молекулярных состояния, изменение энтропии за счет разупорядочивания равно $\ln 2 = 1,38$ *ккал/моль·град*, в то время как экспериментальное значение скачка энтропии равно $3,87$ *ккал/моль·град*, т. е. почти $2/3$ от общего изменения энтропии приходится на изменение колебательного движения молекул.

В работе ¹¹⁶ мы провели несколько упрощенный расчет параметров фазового перехода в адамантане. А именно, полагалось, что низкотемпературная фаза полностью упорядочена ($W_i = 1$), а высокотемпературная — полностью разупорядочена ($W_i = 1/2$). При использовании данной модели для перехода порядок — беспорядок отпадает необходимость в непосредственном решении задачи Изинга. Вместо этого можно рассмотреть обе фазы по отдельности и, рассчитав термодинамические функции в каждой фазе, локализовать точку фазового перехода по пересечению кривых свободной энергии. Результаты такого расчета, описанные в ¹¹⁶, обнаружили вполне удовлетворительное согласие с экспериментом.

6. АДСОРБЦИЯ

Исследование невалентных взаимодействий при адсорбции представляет значительный интерес. С одной стороны, речь идет о явлении, имеющем большое практическое значение, с другой стороны, — изучение адсорбции позволяет уточнить значения потенциальных кривых.

Последнее соображение, видимо, явилось причиной того, что применение схемы атом-атом-потенциалов для расчета зависимости констант Генри от температуры началось с изучения адсорбции углеводородов на графите. В этом случае взаимодействие определяется лишь двумя взаимодействиями, С — С и С — Н, а не тремя, как это имеет место при расчете конформаций или упаковок углеводородов.

Для молекул, состоящих из жесткого остова и прикрепленных к нему одного или нескольких симметричных волчков (например, для молекул этана, пропана, толуола, ксилолов и многих других), справедливо следующее выражение для константы Генри K_1 в классическом приближении:

$$K_1 = \frac{\iiint e^{-W/kT} (e^{-\Phi/kT} - 1) \sin \vartheta \alpha r \, d\theta \, d\alpha \, dr}{8\pi^2 A f e^{-W/kT} d\alpha},$$

где W — потенциальная энергия изолированной молекулы, зависящая только от углов α внутреннего вращения волчков, Φ — потенциальная энергия взаимодействия молекулы с твердым телом, зависящая от положения центра масс молекулы τ , углов Эйлера θ (ϑ — один из этих углов), определяющих ориентацию в пространстве жесткого остова молекулы, и углов внутреннего вращения α .

Газ, состоящий из молекул, которые при внутреннем вращении образуют поворотные изомеры (сюда относятся, например, молекулы нормальных алканов, начиная с бутана), приближенно можно рассматривать как смесь поворотных изомеров молекулы, находящихся в равновесии друг с другом, а эти поворотные изо-

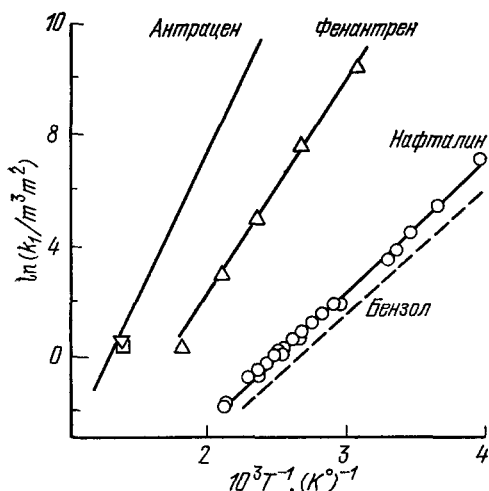


Рис. 5.

меры можно рассматривать квазижесткими. В этом приближении константа Генри для адсорбции таких молекул

$$K_1 = \sum_{i=1}^m x_i k_i,$$

где k_i — константа Генри для адсорбции i -го поворотного изомера, а x_i — мольная доля этого изомера в объеме равновесного газа.

Константа Генри для адсорбции трехмерной квазижесткой молекулы дается выражением

$$K_1 = \frac{1}{8\pi^2 A} \iint \left[\exp\left(-\frac{\Phi}{T}\right) - 1 \right] \sin \vartheta \, d\tau \, d\theta.$$

Автор цитированной работы исследовал взаимодействие с графитом серии алканов, цикланов, ненасыщенных и ароматических углеводородов.

Приведем лишь один из рисунков этой большой работы, касающейся ароматических углеводородов (рис. 5).

Для того чтобы добиться идеального совпадения с опытом, автор пользовался слегка различными С — С-потенциалами для алифатических и ароматических углеводородов.

Я обращаю внимание читателя на то, что это стремление к «идеалу» вряд ли оправдано. Штриховой линией на рисунке показана прямая, которую получил автор, если бы он пользовался теми кривыми, которые в его опытах были бы «идеальными» для алканов.

Есть ли смысл идти на уменьшение ценности теории и увеличивать число S — S -потенциалов: опыт и теория расходились бы на несколько процентов. Мне бы это больше понравилось. Но ведь говорят, что о вкусах не спорят.

В заключение я хотел бы отметить две вещи. Во-первых, а вполне сознательно не касался исследований, проводимых методами квантовой механики. Они пока что не могут решить все проблемы, которые легко вписываются в схему парных аддитивных взаимодействий атомов. Во-вторых, читатель должен иметь в виду, что эта статья далеко не исчерпала всех проблем, которые могут быть решены и уже решаются методом атом-атом-потенциалов. Автор видел свою задачу в том, чтобы обрисовать принципиальные возможности очень простой и очень наглядной модели для решения многих вопросов химии и физики органических молекул и органических твердых тел.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Hill T. L.— J. Chem. Phys., 1948, v. 16, p. 938.
- Westheimer F. H.— Ibid., 1946, v. 14, p. 73.
- Китайгородский А. И. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1951, т. 15, с. 157.
- Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия — М.: 1955.
- Nowasi W.— Helv. Chim. Acta, 1945, v. 28, p. 1233.
- Китайгородский А. И., ДАН СССР, 1959, т. 124, с. 1267.
- Kitaigorodsky A. I.— Tetrahedron, 1961, v. 14, p. 230.
- Kitaigorodsky A. I.— Molecular Crystals and Molecules.— N.Y.: Academic Press, 1973.
- Born M., Oppenheimer J.— Ann. d. Phys., 1927, Bd. 84, s. 457.
- Дашевский В. Г., Конформация органических молекул — М.: 1974.
- Theobald D. V.— Chem. Soc. Rev., 1976, v. 5, p. 203.
- Conformation of Biopolimers/Ed. G. N. Ramachandran.— London: Academic Press, 1967.
- Hedrickson J. B.— J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 7036.
- De Santis P.— Nature, 1965, v. 206, p. 89, 456.
- Scott R. A., Seraga H. A.— J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 2091.
- Flory P. J.— J. Mol. Biol., 1967, v. 23, p. 47.
- Allinger N. L.— J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 89, p. 3430.
- Allinger N. L.— Ibid., p. 4345.
- Williams D. E.— J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 3770.
- Momany F. A., Carruthers L. M., McGuire R. F., Scheraga H. A.— J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 1595.
- Halger A. T., Huller E., Lifson S.— J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5319.
- Govers H. A. J.— Acta Cryst. Ser. A, 1975, v. 31, p. 380.
- Nelson D., Hermans J., Jr.— Biopolymers, 1973, v. 12, p. 1269.
- Williams D.— Acta Cryst. Ser. A, 1972, v. 28, p. 84.
- Engler E. M., Andose J. D., von Schleyer P. R.— J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 8005.
- Allinger N. L., Tribble M. T., Miller M. A., Werta D. W.— Ibid., 1973, v. 93, p. 1637.
- London F.— Trans. Farad. Soc., 1937, v. 33, p. 8.
- Slater I. S., Kirkwood J. G.— Phys. Rev., 1931, v. 37, p. 682.
- Muller A.— Proc. Rot. Soc., Ser. A, 1936, v. 154, p. 624.
- Mason R.— Perspect. Struct. Chem., 1970, v. 3, p. 59.
- Williams D. E.— Acta Cryst., Ser. A, 1974, v. 30, p. 71.
- Margenau N., Kestner N.— Theory of Intermolecular Forces.— N. Y.: Pergamon Press, 1974.

33. Попов Е. М.—Мол. биол., 1968, т. 2, с. 612.
34. Китайгородский А. И.—Высокомол. соед., сер. А, 1968, т. 10, с. 2669.
35. McGuire R. F., Momany F. A., Scheraga H. A.—*J. Phys. Chem.*, 1972, v. 76, p. 375.
36. Dentini M., De Santis P., Morosetti S., Piantanida P.—*Zs. Kristallogr.*, 1972, Bd. 136, s. 305.
37. Ferro D. R., Hermans J.—*Biopolymers*, 1972, v. 11, p. 105.
38. Momany F. A.—In: *Environmental Effects on Molecular Structure* /Ed. B. Pullman.—Dordrecht, Holland: D. Reidel, 1976.—P. 437.
39. Корсзук З.—*Acta Cryst. Ser. A*, 1976, v. 32, p. 447.
40. Lehmen H.—*Ibid.*, 1974, v. 30, p. 447.
41. Дашевский В. Г., Китайгородский А. И., Теор. и эксперим., 1967, т. 3, с. 42.
42. Дашевский В. Г.—*Ж. структ. хим.*, 1966, т. 7, с. 93.
43. Mason F. A., Kreevoy M. M.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, p. 5808.
44. Kreevoy M. M., Mason F. A.—*Ibid.*, 1957, v. 79, p. 4851.
45. Simonetta M.—*Accounts Chem. Res.*, 1974, v. 7, p. 345.
46. Huller E., Warsnal A.—*Acta Cryst. Ser. B*, 1974, v. 38, p. 1822.
47. Warshal A., Huller E., Rabinovich D., Shakked Z.—*J. Mol. Struct.*, 1974, v. 23, p. 175.
48. Momany F. A., Carruthers L. M., McGuire F. R., Scheraga H. A.—*J. Phys. Chem.*, 1974, v. 78, p. 1595.
49. McGuire R. F., Vanderkooi G., Momany F. A., Indwall R. T., Crippen M. G., Lotan N., Tuttle R. W., Kashuba K. L., Scheraga H. A.—*Macromolecules*, 1971, v. 4, p. 112.
50. Momany F. A., Carruthers L. M., Scheraga H. A.—*J. Phys. Chem.*, 1974, v. 78, p. 1621.
51. Fu Yi Chang, McGuire R. F., Scheraga H. A.—*Macromolecules*, 1974, v. 7, p. 468.
52. Halger A. T., Huller E., Lifson S.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 5319.
53. Halger A. T., Lifson S.—*Ibid.*, p. 5327.
54. Halger A. T., Lifson S.—*Acta Cryst., Ser. B*, 1974, v. 30, p. 1336.
55. Ramachandran G. N., Sarathy K. P., Kolaskar A. S.—*Zs. Naturforsch.*, 1973, Bd. 28a, S. 643.
56. Zugenmaier P., Sarco A.—*Acta Cryst. Ser. B*, 1972, v. 28, p. 3158.
57. Zugenmaier P.—*Biopolymers*, 1973, v. 12, p. 435.
58. Zugenmaier P.—*Ibid.*, 1974, v. 13, p. 1127.
59. Sarko A., Muggli R.—*Macromolecules*, 1974, v. 7, p. 486.
60. Morosi G., Simonetta M.—*Chem. Phys. Lett.*, 1971, v. 8, p. 358.
61. Ilario L. D., Giglio E.—*Acta Cryst. Ser. B*, 1974, v. 30, p. 372.
62. Dentini M., De Santis P., Morosetti S., Piantanida P.—*Zs. Kristallogr.*, 1972, Bd. 136, S. 305.
63. Chaillet J., Claverie P.—*Acta Cryst. Ser. A*, 1975, v. 31, p. 443.
64. Shmull U., Goldberg I.—*Ibid.*, 1973, v. 29, p. 2466.
65. Бельский В. К., Зоркий П. М.—*Кристаллография*, 1970, т. 15—ЭОП.
66. Thomas J. M.—*Phil. Trans. Roy.*, 1974, v. 277, p. 251.
67. Wegner G.—*Makromol. Chem.*, 1970, Bd. 134, S. 219.
68. Wegner G.—*Ibid.*, 1972, Bd. 154, S. 25.
69. Thomas J. M., Williams J. O., Desvergne J. P., Guarini J. P., Bouas-Laurent H.—*J. C. S. Perkin*, 1975, v. 11, p. 84.
70. Paul I. C., Curtin D. Y.—*Science*, 1975, v. 187, p. 19.
71. Desvergne J. P., Thomas J. M.—*J. C. S. Perkin*, 1975, v. 11, p. 584.
72. Dashevsky V. G., Lugovsky A. A.—*J. Mol. Struct.*, 1969, v. 12, p. 39.
73. Levitt M., Lifson S.—*J. Mol. Biol.*, 1969, v. 46, p. 269.
74. Warme P. K., Scheraga H. A.—*Biochemistry*, 1974, v. 13, p. 757.
75. Hermans J., McQueen J. E., Jr.—*Acta Cryst. Ser. A*, 1974, v. 30, p. 730.
76. Gelin B. R., Karplus M.—*Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1975, v. 72, p. 2002.
77. Levitt M.—*J. Mol. Biol.*, 1976, v. 104, p. 59.
78. Nishkawa K., Momany F. A., Scheraga H. A.—*Macromolecules*, 1974, v. 7, p. 797.
79. Kolaskar A. A., Viswanathan S., Kasturiranga S.—*Theor. Chim. Acta*, 1975, v. 38, p. 109.
80. Crippen G. M., Hajdu F., Radnai T.—*J. Comput. Phys.*, 1975, v. 18, p. 224.

81. Venkatachalam C. M., Pince B. J., Krimm S.— *Biopolymers*, 1975, v. 14, p. 1121.
82. Grebow P. E., Hooker T. M., Jr.— *Biopolymers*, 1974, v. 13, p. 2349.
83. Go N., Scheraga H. A.— *Macromolecules*, 1973, v. 6, p. 525.
84. Scheraga H. A.— *Pure and Appl. Chem.*, 1973, v. 36, p. 1.
85. Burgess A. W., Scheraga H. A.— *Biopolymers*, 1973, v. 12, p. 2177.
86. Lipkind G. M., Arkhipova S. F., Попов Е. М.— *Intern. J. Peptide and Protein Res.*, 1973, v. 5, p. 381.
87. Kreissier M. A., Lipkind G. M., Arkhipova S. F., Попов Е. М.— *J. Chim. Phys.*, 1973, v. 70, p. 1371.
88. Weintraub H. J. R., Hopfinger A. J.— *J. Theor. Biol.*, 1973, v. 41, p. 53.
89. Зоров Б. С., Розенгарт Е. В., Говырин В. А., Хромов-Борисов Н. В., Бровцина Н. Б.— *ДАН СССР*, 1976, т. 231, с. 215.
90. Зоров Б. С., Розенгарт Е. В., Говырин В. А.— *Ibid.*, 1976, т. 228, с. 1460.
91. Хуторский В. Е., Полтев В. И.— *Биофизика*, 1976, т. 21, с. 201.
92. Olson W. K.— *Biopolymers*, 1976, v. 15, p. 859.
93. Galasibetta F. G., De Santis P. et al.— *Biopolymers*, 1975, v. 14, p. 1667.
94. Полтев В. И., Брусков В. И., *Мол. биол.*, 1977, т. 11, с. 661.
95. Stellman S. D., Brooyde S. B., Wartel R. W.— *Biopolymers*, 1976, v. 15, p. 1951.
96. Yathindra N., Sundarlingam M.— *Biopolymers*, 1974, v. 13, p. 2061.
97. Kurittu I., Pawley G. S.— *Acta Cryst. Ser. A*, 1973, v. 29, p. 615.
98. Березницкая В. Ф.— *Ж. физ. химии*, 1972, т. 16, с. 2492.
99. Ramdas S., Thomas J. On the Interpretation of Rotational Disorder in Crystalline para in Terphenyl: Preprint.
100. Dashevsky V. G., Sarkisov G. N.— *Mol. Phys.*, 1974, v. 27, p. 1270.
101. Hopfinger A. J. *Conformational Properties of Macromolecules*.— N. Y.: Academic Press, 1973.
102. Huron M. J., Claverie P.— *J. Phys. Chem.*, 1974, v. 78, p. 1862.
103. Chothia C.— *J. Mol. Biol.*, 1976, v. 105, p. 1.
104. Rinaldi R. P., Pawley G. S.— *J. Phys. Ser. C*, 1975, v. 8, p. 599.
105. Мухтаров Е.— *ФТТ*, 1975, т. 17, с. 2903.
106. Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F.— *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 1937, v. 163, p. 53; 1938, v. 165, p. 1.
107. Barker J. A., *Lattice Theories of the Liquid State*.— Oxford a. o.: Pergamon Press, 1963.
108. Gibbons T. G., Klein M. I.— *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 60, p. 112.
109. Holt A. C., Hoover W. G., Gray S. G., Shortle D. R.— *Physica (Utrecht)*, 1970, v. 49, p. 61.
110. Kirkwood I. G.— *J. Chem. Phys.*, 1950, v. 18, p. 380.
111. Pertsin A. L., Nauchitel V. V., Kitaigorodsky A. I.— *Mol. Cryst. and Liquid Cryst.*, 1975, v. 31, p. 205.
112. Weissmann M., Blum L.— *Trans. Farad. Soc.*, 1968, v. 64, p. 2605.
113. Соболев Н. М., *Численные методы Монте-Карло* — М.: Наука, 1973.
114. Перцин А. И., Княтайгородский А. И. *Кристаллография*, 1976, т. 21, с. 587.
115. Reynolds P. A.— *Mol. Phys.*, 1975, v. 30, p. 1165.
116. Pertsin A. I., Kitaigorodsky A. I.— *Ibid.*, 1976, v. 32, p. 1781.