

Дополнение А1

Типизация атомов и валентные взаимодействия

Предисловие.

Энергия ковалентных взаимодействий взята в стандартной [1] форме,

$$U_{\text{cov}} = \sum_i K_b^{(i)} (b_i - b_i^{(0)})^2 + \sum_j K_\theta^{(j)} (\theta_j - \theta_j^{(0)})^2 + \sum_k K_\phi^{(k)} (1 - \cos(n_k (\phi_k - \phi_k^{(0)}))),$$

где суммы по i берутся по всем валентным связям, суммы по j – по всем валентным углам, суммы по k – по всем торсионным и по всем псевдо-торсионным углам (см ниже), причем $b_i \equiv b_i\{\mathbf{r}\}$, $\theta_j \equiv \theta_j\{\mathbf{r}\}$, $\phi_k \equiv \phi_k\{\mathbf{r}\}$ – величины валентных связей, валентных углов и торсионных (и псевдо- торсионных) углов, соответственно. $b_i\{\mathbf{r}\}$, $\theta_j\{\mathbf{r}\}$, $\phi_k\{\mathbf{r}\}$ являются функциями набора атомных координат $\{\mathbf{r}\}$.

Фиксированные валентные параметры $K_b^{(i)}$, $b_i^{(0)}$; $K_\theta^{(j)}$, $\theta_j^{(0)}$; $K_\phi^{(k)}$, n_k , $\phi_k^{(0)}$ определяются вовлеченными в соответствующую связь или угол атомами (i' , i'' ; j' , j'' , j''' ; k' , k'' , k''' , k'''' , соответственно) согласно их «атомным кодам для валентных взаимодействий»; эти «коды» (см. Таблицу А1_1) учитывают не только сами атомы, но и их валентное окружение. При этом все параметры для связи атомов $i'-i''$ – те же, что для связи атомов $i''-i'$, для угла $j'-j''-j'''$ – те же, что для $j'''-j''-j'$, и для $k'-k''-k'''-k''''$ – те же, что для $k''''-k'''-k''-k'$. Большинство валентных параметров взято из силового поля ENCAD [1]. Если параметров ENCAD не хватает для описания рассматриваемых в данной работе многочисленных молекул, то недостающие валентные параметры вводятся по подобию с имеющимися в ENCAD, с учетом величин вводимых параметров, наблюдаемых в кристаллах; см. ниже, Таблицы А1_2 – А1_5.

Длина связи $b_i\{\mathbf{r}\} = |\mathbf{r}_{i''} - \mathbf{r}_{i'}|$, где i' , i'' – атомы, вовлеченные в связь i , а $\mathbf{r}_{i'}$, $\mathbf{r}_{i''}$ – координаты этих атомов.

Валентный угол $\theta_j\{\mathbf{r}\} = \arccos((\mathbf{r}_{j'''} - \mathbf{r}_{j''}) \cdot (\mathbf{r}_{j''} - \mathbf{r}_{j'})) / (|\mathbf{r}_{j'''} - \mathbf{r}_{j''}| \cdot |\mathbf{r}_{j''} - \mathbf{r}_{j'}|)$, где j' , j'' , j''' – атомы, вовлеченные в угол j , с центральным атомом j'' .

Торсионный угол $\phi_k\{\mathbf{r}\}$, где $-180^\circ \leq \phi_k \leq 180^\circ$, определяется четырьмя вовлеченными в него точками (k' , k'' , k''' , k'''' , где ни одна точка не совпадает с другой в пространстве, а три подряд идущие точки не лежат на одной прямой; см. Рис. А1-1а): $\phi_k\{\mathbf{r}\} = \arccos(\mathbf{n}_{123} \cdot \mathbf{n}_{234}) \cdot \text{sign}([\mathbf{n}_{123} \times \mathbf{n}_{234}] \cdot \mathbf{r}_{23})$, где функция $\text{sign}(x)$ определяется не вполне стандартным образом: $\text{sign}(x \geq 0) = 1$, $\text{sign}(x < 0) = -1$; при этом $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_{k''} - \mathbf{r}_{k'}$, $\mathbf{r}_{23} = \mathbf{r}_{k'''} - \mathbf{r}_{k''}$, $\mathbf{r}_{34} = \mathbf{r}_{k''''} - \mathbf{r}_{k'''}$, и $\mathbf{n}_{123} = [\mathbf{r}_{12} \times \mathbf{r}_{23}] / |\mathbf{r}_{12} \times \mathbf{r}_{23}|$, $\mathbf{n}_{234} = [\mathbf{r}_{23} \times \mathbf{r}_{34}] / |\mathbf{r}_{23} \times \mathbf{r}_{34}|$.

Квази-торсионный угол $\phi_k\{\mathbf{r}\}$, т.е. угол отклонения от плоскости четверки атомов, где три "краевых" валентно связаны с "центральной", определяется таким же образом, но, в отличие от предыдущего, где все "связи" $k'-k''$, $k''-k'''$, $k'''-k''''$ идут по валентным связям (Рис. А1-1а), теперь первая "связь", $k'-k''$, не идет по валентной связи (Рис. А1-1б).

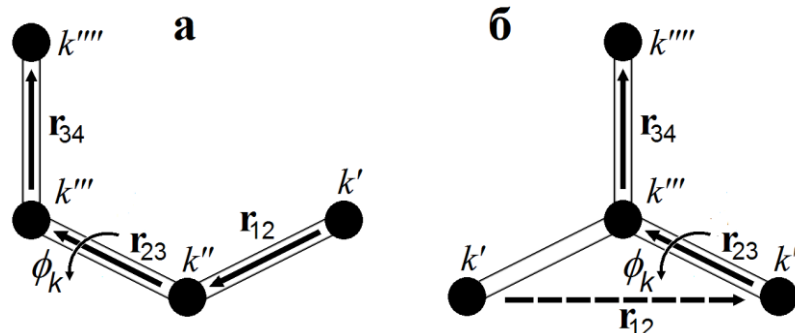


Рисунок А1-1. Определение торсионного (а) и квази-торсионного (б) угла.

Валентные силы для разных типов валентных взаимодействий записываются следующим образом:

Для связей сила действующая на один из атомов равна:

$$\frac{\partial U_{bond}}{\partial \mathbf{r}_i''} = 2K_b^{(i)}(b_i - b_i^{(0)}) \frac{\Delta \mathbf{r}_{i''i'}}{b_i}, \text{ где } \Delta \mathbf{r}_{i''i'} = \mathbf{r}_{i''} - \mathbf{r}_{i'}$$

$$\frac{\partial U_{bond}}{\partial \mathbf{r}_i''} = - \frac{\partial U_{bond}}{\partial \mathbf{r}_{i'}}$$

Для тройки атомов вовлеченных в угол силы равны:

$$\mathbf{v}_{12} = \mathbf{r}_{j'} - \mathbf{r}_{j''}; \mathbf{v}_{32} = \mathbf{r}_{j'''} - \mathbf{r}_{j''};$$

$$r_1 = \mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{v}_{12}; r_3 = \mathbf{v}_{32} \cdot \mathbf{v}_{32}; ; j_2 = \mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{v}_{32}; \theta = \arccos(j_2 / j_1);$$

$$\mathbf{p}_1 = (\mathbf{v}_{32} - \mathbf{v}_{12} \cdot j_2 / r_1) / j_1; \mathbf{p}_3 = (\mathbf{v}_{12} - \mathbf{v}_{32} \cdot j_2 / r_3) / j_1; \mathbf{p}_2 = -\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_3;$$

$$t = -2K_\theta^{(j)}(\theta_j - \theta_j^{(0)}) / \sqrt{(1 - j_2^2 / j_1^2)}$$

$$\frac{\partial U_{angle}}{\partial \mathbf{r}_{i'}} = t \cdot \mathbf{p}_1; \frac{\partial U_{angle}}{\partial \mathbf{r}_{i''}} = t \cdot \mathbf{p}_2; \frac{\partial U_{angle}}{\partial \mathbf{r}_{i'''}} = t \cdot \mathbf{p}_3$$

Для четверки атомов вовлеченных в торсионный угол силы равны:

$$\mathbf{t}_1 = \mathbf{r}_{12} \times \mathbf{r}_{23}; \mathbf{t}_2 = \mathbf{r}_{23} \times \mathbf{r}_{34};$$

$$X = [\mathbf{n}_{123} \times \mathbf{n}_{234}] \cdot \mathbf{r}_{23}; A = \mathbf{n}_{123} \cdot \mathbf{n}_{234}$$

Если $X < 0$

$$\varphi = -\arccos(A); M = K_\phi^{(k)} \cdot n_k \cdot \sin(n_k \cdot (\varphi_k - \phi_k^{(0)}))$$

Иначе

$$\varphi = \arccos(A); M = -K_\phi^{(k)} \cdot n_k \cdot \sin(n_k \cdot (\varphi_k - \phi_k^{(0)}))$$

Для $A = \pm 1$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial A} = -\text{Inf}; M = 0; p = 0$$

Иначе

$$\frac{\partial \varphi}{\partial A} = \frac{-1}{\sqrt{1 - A^2}}$$

$$p = -M \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial A}$$

$$\frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_{k'}} = \left(\mathbf{t}_2 \times \mathbf{r}_{23} - \frac{\mathbf{t}_1 \cdot \mathbf{t}_2}{|\mathbf{t}_1|^2} \cdot \mathbf{t}_1 \times \mathbf{r}_{23} \right) / |\mathbf{t}_1| |\mathbf{t}_2|$$

$$\frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_{k'''}} = \left(\mathbf{t}_1 \times \mathbf{r}_{23} - \frac{\mathbf{t}_1 \cdot \mathbf{t}_2}{|\mathbf{t}_2|^2} \cdot \mathbf{t}_2 \times \mathbf{r}_{23} \right) / |\mathbf{t}_1| |\mathbf{t}_2|$$

$$\frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_{k''}} = (\mathbf{t}_1 \times \mathbf{r}_{34} - \mathbf{t}_2 \times \mathbf{r}_{12} - \mathbf{t}_2 \times \mathbf{r}_{23}) \cdot |\mathbf{t}_1| |\mathbf{t}_2| - (\mathbf{t}_1 \cdot \mathbf{t}_2) \cdot \left(\frac{|\mathbf{t}_2|}{|\mathbf{t}_1|} (\mathbf{r}_{23} \times \mathbf{t}_1 + \mathbf{r}_{12} \times \mathbf{t}_2) + \frac{|\mathbf{t}_1|}{|\mathbf{t}_2|} (\mathbf{t}_2 \times \mathbf{r}_{34}) \right) / |\mathbf{t}_1|^2 |\mathbf{t}_2|^2$$

$$\frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_{k'''}} = - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_{k'}} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_{k''}} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_{k''''}}$$

$$\frac{\partial U_{torsion}}{\partial \mathbf{r}_{k'}} = p \cdot \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_{k'}}; \frac{\partial U_{torsion}}{\partial \mathbf{r}_{k''}} = p \cdot \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_{k''}}; \frac{\partial U_{torsion}}{\partial \mathbf{r}_{k'''}} = p \cdot \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_{k'''}}; \frac{\partial U_{torsion}}{\partial \mathbf{r}_{k''''}} = p \cdot \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_{k''''}}$$

Силы невалентных взаимодействий, и преобразование сил из декартовых координат во внутренние.

В базе кристаллов CSD [2] даны: вектора \mathbf{a}_{cr} , \mathbf{b}_{cr} , \mathbf{c}_{cr} ячейки кристаллической решетки; заданные в базе $\{\mathbf{a}_{cr}, \mathbf{b}_{cr}, \mathbf{c}_{cr}\}$ координаты $\mathbf{r}_1^{inner}, \dots, \mathbf{r}_A^{inner}$ всех атомов молекул в ассиметричной единице ячейки (содержащей A атомов); и данные по внутренней симметрии ячейки. Последние заданы в виде 3×3 матриц ортогональных преобразований $\mathbf{O}_{\xi=1, \dots, S}$ (которые и в косоугольных ячейках не нарушают структуру молекул) и соответствующих векторов смещения $\mathbf{r}_{\xi=1, \dots, S}^{shift}$ (где S - число используемых симметрий). Минимизация энергии ведется в пространстве внутренних координат ячейки. На вход подаются координаты \mathbf{r} атома k , соответствующие 1-й симметрии ячейки: $\mathbf{r}_{k, \xi=1}^{inner} \equiv (x; y; z)_{k, \xi=1}^{inner}$; этой 1-й симметрии отвечает $\mathbf{O}_{\xi=1}$ - единичная матрица преобразований координат, и $\mathbf{r}_{\xi=1}^{shift} = (0; 0; 0)$. Затем по симметриям $\xi = 2, \dots, S$ вычисляются внутренние координаты атома k во всех остальных молекулах ячейки: $\mathbf{r}_{k, \xi}^{inner} = \mathbf{O}_{\xi} \mathbf{r}_k^{inner} + \mathbf{r}_{\xi}^{shift}$; после чего можно получить декартовы координаты атомов k во всех молекулах ячейки, $(x; y; z)_{k, \xi}^{Cart} \equiv \mathbf{r}_{k, \xi}^{Cart} = \mathbf{A} \mathbf{r}_{k, \xi}^{inner}$, с помощью матрицы преобразования $\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ 0 & b_2 & c_2 \\ 0 & 0 & c_3 \end{bmatrix}$. По декартовым координатам считается энергия U и силы $-\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_j^{Cart}}$. После этого силы, с учетом симметрий, конвертируются в силы во внутренних координатах

$$\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_k^{inner}} = \sum_{\xi} \left[\sum_j \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_j^{Cart}} \frac{\partial \mathbf{r}_j^{Cart}}{\partial \mathbf{r}_{k, \xi}^{inner}} \right] = \sum_{\xi} \mathbf{O}_{\xi}^T \left[\mathbf{A}^T \begin{pmatrix} \partial U / \partial x_{k, \xi}^{Cart} \\ \partial U / \partial y_{k, \xi}^{Cart} \\ \partial U / \partial z_{k, \xi}^{Cart} \end{pmatrix} \right] \quad (2.4.2).$$

Градиент атомных координат для вектора \mathbf{r}_i^{Cart} прямо следует из формулы энергии кристаллической ячейки или молекулы. Часть сил действующих на атом i , связанная с валентными взаимодействиями, является производной функций валентных взаимодействий по вектору \mathbf{r}_i^{Cart} и является функцией координат атома и его валентных (вплоть до торсионных: ± 3 атома по цепи) соседей. $\frac{\partial U_{cov}}{\partial \mathbf{r}_i^{Cart}} = F_{cov}(\mathbf{r}_i^{Cart}, \mathbf{r}_{i-3}^{Cart} \dots \mathbf{r}_{i+3}^{Cart})$

Невалентная часть сил, действующая на атом i в центральной ячейке $(0,0,0)$, складывается из суммы действия атомов j внутри ячейки, которые удовлетворяют правилам невалентных взаимодействий описанных выше, что соответствует первому члену в энергии ячейки $[U_{noncov}\{\mathbf{r}\}]_{000, (0,0,0)}$. Для взаимодействия между ячейками $\frac{1}{2}[U_{noncov}(\{\mathbf{r}\})_{000, \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}}]_{\text{меж } (0,0,0) \text{ и др.}}$ эффективная сила действующая на атом i состоит из действия атома j в ячейке n , и из такого же действия на образ атома i в ячейке противоположной (относительно ячейки $(0,0,0)$) образом атома j в центральной ячейке, поэтому результирующая сила действующая на атом i , должна записываться без коэффициента $\frac{1}{2}$, и выглядит так же как и для взаимодействия внутри ячейки:

$$\frac{\partial U_{noncov}}{\partial \mathbf{r}_i^{Cart}} = \sum_j \left\{ \left[A_i^* A_j^* \frac{\partial f_{12}(r)}{\partial r} - B_i^* B_j^* \frac{\partial f_6(r)}{\partial r} \right] + \frac{1}{\varepsilon} \left(q_i q_j \frac{\partial f_1(r)}{\partial r} \right) \right\} \frac{\Delta \mathbf{r}_{ij}^{Cart}}{r}, \text{ где } \Delta \mathbf{r}_{ij}^{Cart} = \mathbf{r}_i^{Cart} - \mathbf{r}_j^{Cart} \text{ и } r = |\Delta \mathbf{r}_{ij}^{Cart}| \quad (2.4.3)$$

В данном способе оптимизации используется предположение, что параметры кристаллической ячейки не сильно меняются от начального значения. Поэтому переход от внутренних координат к декартовым и обратно осуществляется в экспериментальном базисе параметров ячейки (\mathbf{a}_{cr} , \mathbf{b}_{cr} , \mathbf{c}_{cr}), а меняются лишь параметры расстояния между соседними ячейками. При таком подходе градиент по параметрам кристаллической ячейки вычисляется аналитически просто. Тогда $\frac{\partial U_{noncov}}{\partial \mathbf{a}_p}$ являются производными функции лишь

взаимодействия между ячеек $\frac{1}{2}[U_{\text{noncov}}(\{\mathbf{r}\}_{000}, \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})]_{\text{меж } (0,0,0) \text{ и др.}}$. Производная энергии взаимодействия в кристалле по параметрам ячейки записывается через сумму взаимодействия всех атомов в центральной ячейке i со всеми атомами j во всех ячейках, кроме центральной (числа m_1, m_2, m_3 учитывают все ячейки, которые лежат в пределах R_c), при определенном тензоре $\Delta \mathbf{x}_{l=1..3} = \Delta \mathbf{r}_{ij}^{\text{Cart}}$:

$$\frac{\partial U_{\text{noncov}}}{\partial \mathbf{a}_p} = \frac{1}{2} \sum_{m_1, m_2, m_3} \left[\sum_{i, j} \left\{ \left[A_i^* A_j^* \frac{\partial f_{12}(r)}{\partial r} - B_i^* B_j^* \frac{\partial f_6(r)}{\partial r} \right] + \frac{1}{\varepsilon} \left(q_i q_j \frac{\partial f_1(r)}{\partial r} \right) \right\} \frac{\Delta \mathbf{x}_l}{r} \right] \delta_{lp} m_l \quad (2.4.4)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{m_1, m_2, m_3}^{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 \geq 1} [U_{\text{noncov}}^{\text{inter-cell}}(\{\mathbf{r}\}_{000}; m_1 \mathbf{a} + m_2 \mathbf{b} + m_3 \mathbf{c})]$$

где в суммирование принимает участие тензор, сходный с символом Кронекера: $\delta_{lp} = 1$ при $(l = 1 \& p = 1) | (l = 2 \& p = 2, 3) | (l = 3 \& p = 4, 5, 6)$ и $\delta_{lp} = 0$ во всех остальных случаях.

Список атомных и валентных параметров ENCAD и их модификация

Таблица A1_1. Способ типизации атомов

Атом и атомный код для валентных взаимодействий	Атомный символ для невалентных взаимодействий	Описание
<i>Водород</i>		
H	H	Неполярный водород
HN	D	Водород, связанный с кислородом
HO	D	Водород, связанный с азотом
HW	D	Водород в молекуле воды
<i>Кислород</i>		
O	O	Кислород в C=O группе
OR	O	Двухвалентный кислород в кольце
OH	V	Кислород в OH группе
O2	V	Двухвалентный кислород в -O- группе
O"	Q	Кислород в COO- группе
OP	Q	Кислород в POO- группе
OW	W	Кислород в молекуле воды
<i>Азот</i>		
N	N	Трехвалентный азот
N1	N	Азот в >NH группе
N2	N	Азот в -NH ₂ группе
M1	M	Азот в >NH ⁺ группе
M2	M	Азот в -NH ₂ ⁺ группе
M3	M	Азот в -NH ₃ ⁺ группе
L5	L	Двухвалентный азот в 5-членном кольце
L6	L	Двухвалентный азот в 6-членном кольце
<i>Углерод</i>		
C1	C	Четырехвалентный sp ³ углерод в CH группе
C2	C	Четырехвалентный sp ³ углерод в CH ₂ группе
C3	C	Четырехвалентный sp ³ углерод в CH ₃ группе
CP	C	Четырехвалентный sp ³ углерод в пролине, в >CH ₂ группе
A'	A	Трехвалентный sp ² углерод в >CO группе
A6	A	Трехвалентный sp ² углерод в >CH группе в 6-членном кольце
A5	A	Трехвалентный sp ² углерод в >CH группе в 5-членном кольце
A7	A	Трехвалентный sp ² углерод >C- на стыке 5-ти и 6-членных колец
A"	A	Трехвалентный sp ² углерод в -COO ⁻ группе
<i>Другие</i>		
S	S	Двухвалентная сера в -S- группе
SH	S	Двухвалентная сера в -SH группе
P	P	Четырехвалентный фосфор

При поиске в Табл. A1_2 – A1_5 параметров валентных взаимодействий с помощью данных в Табл. A1_1 атомных кодов, вначале нужна комбинация кодов атомов ищется в ячейках таблиц без вопросительных знаков, потом (если этой комбинации найти не удалось) для поиска заменяется второй знак кода атома на «?», и после этого, если искомая комбинация все же не найдена, обе буквы в атомном коде заменяются для поиска на «??».

В силу отмеченной в Предисловии симметрии потенциалов, в таблицах можно искать любую из зеркально-симметричных комбинаций и для связей (так как комбинация $i'-i''$

описывает также $i''-i'$), и для углов ($j'-j''-j'''$) описывает также $j'''-j''-j'$), и для торсионных и квази-торсионных углов ($k'-k''-k'''-k''''$) описывает также $k''''-k'''-k''-k'$).

$$\text{Валентные связи: } U_{\text{cov.bonds}} = \sum_i K_b^{(i)} (b_i - b_i^{(0)})^2$$

Таблица A1_2. Параметры валентных связей

Связь	K_b ккал/моль/Å ²	$b^{(0)}$ (Å)	Молекула, из-за которой список параметров расширен или исправлен
O?-H?	250	1	
N?-H?	250	1	
C?-H?	250	1.09	
C?-O?	250	1.437	
C?-OH	250	1.439	
C?-N?	250	1.467	
C?-M?	250	1.472	
C?-C?	250	1.525	
CP-CP	250	1.519	
C1-CP	250	1.498	
A?-H?	250	1.09	
A?-C?	250	1.526	
A'-O?	500	1.236	
A"-O"	500	1.223	
A'-N?	500	1.322	
A5-N?	500	1.334	
A5-C?	250	1.516	
A5-A5	500	1.376	по молекуле пиррола исправлена бывшая в [1] опечатка (AL45 вместо A5-A5)
A5-A7	500	1.451	
A5-L?	500	1.334	
A6-O?	500	1.228	
A6-OH	250	1.378	
A6-A6	500	1.389	
A6-A7	500	1.411	
A6-M?	500	1.335	
A7-N?	500	1.367	
A7-N1	500	1.343	
A7-A7	500	1.364	
S?-H?	250	1.33	
S?-C?	250	1.808	
S?-S?	250	2.015	
M?-H?	250	1	
A6-N?	500	1.355	
A6-L?	500	1.355	
A7-L?	500	1.367	
P?-OP	500	1.48	
P?-O2	250	1.594	
Добавленные к ENCAD параметры связей ^a			Молекула ^b
N-O	500	1.22	Нитробензол
N1-L5	250	1.382	Индазол
A'-A6	250	1.494	Ацетофенон
OR-A5	250	1.386	Янтарный ангидрид
O-A5	500	1.193	
A7-S	250	1.741	Дибензотиофен
A6-S	250	1.763	Фенотиазин
A'-A'	250	1.534	Диметил оксалат

^a Все эти связи являются либо одинарными (судя по длине) связями в кольцах, и тогда им сопоставляется $K_b=250$, либо π -резонансными связями, и тогда им сопоставляется $K_b=500$ (все - по аналогии с такими же связям, что мы видим в примерах, приведенных выше).

⁶ в которой измерялась длина рассматриваемой связи по описанному в базе данных CSD [2] кристаллу.

$$\text{Валентные углы: } U_{\text{cov.angles}} = \sum_j K_{\theta}^{(j)} (\theta_j - \theta_j^{(0)})^2$$

Таблица A1 3. Параметры валентных углов

Угол	K_{θ} (ккал/моль)	$\theta^{(0)}$ (град)	Молекула, из-за которой список параметров расширен
H?-O?-H?	60	109.47	
A?-O?-H?	60	110	
C?-O?-H?	60	110	
H?-N?-H?	60	120	
C?-N?-H?	60	119.5	
A?-N?-H?	60	119.6	
C?-N?-C?	60	112.4	
A?-N?-C?	60	121.3	
A5-N?-A5	120	108	
A5-N1-A7	120	108	
H?-C?-H?	60	109.5	
O?-C?-H?	60	109	
O?-C?-C?	60	109.5	
C?-C?-H?	60	109.5	
N?-C?-H?	60	109.5	
M?-C?-H?	60	109.5	
M?-C?-C?	60	111	
A?-C?-H?	60	109.5	
C?-C?-N?	60	109.1	
A?-C?-N?	60	111.3	
A5-A5-N?	120	108	
A5-A5-L?	120	108	
N1-A5-L5	120	108	
C2-A5-N1	60	126	
A7-A5-A5	120	108	
??-A6-??	120	120	
M?-A6-M?	120	120	
H -A6-??	60	120	
A6-A6-C?	60	120.1	
A6-A6-A6	120	120	
A5-A6-A6	120	120.2	
OH-A6-A6	60	118.4	
A7-A6-A6	120	120	
A5-A7-A7	120	108	
A7-A7-A6	120	120	
A5-A7-A6	120	132	
N?-A7-A6	60	132	
N1-A7-A6	120	132	
N1-A7-A7	120	108	
L?-A7-A6	60	132	
C?-S?-H?	60	110	
C?-S?-C?	60	99.1	
S?-S?-C?	60	104.3	
H?-M?-H?	60	120	
C?-M?-H?	60	119.5	
A?-M?-H?	60	119.6	
A6-M?-C?	60	123.2	
A7-A7-A6	120	120	
N -A7-A7	60	108	
N -A7-L6	60	126	
L5-A7-A7	60	108	

A7-A7-L6	60	120	
OP-P -OP	60	120	
A?-C?-M?	60	111.3	
C?-C?-C?	60	111.4	
A?-C?-C?	60	110.1	
S?-C?-C?	60	115.5	
S?-C?-H	60	110	
A6-C?-C?	60	114.1	
A5-C?-C?	60	113.9	
OH-C?-C?	60	107.9	
H?-A?-H?	60	120	
A?-A?-H?	60	120	
O?-A?-O	60	120	
N?-A?-H?	60	120	
H?-A'-O?	60	121	
N?-A'-O?	120	123.5	
C?-A'-O?	60	121	
C?-A'-N?	60	115.5	
O"-A"-C?	60	117.7	
O"-A"-O"	120	124.6	
H -A5-??	60	126	
C2-A5-A?	60	126	
H?-M3-H?	60	109.5	
C?-M3-H?	60	109.5	
A5-L?-A5	120	108	
A'-N -CP	60	125.8	
N -C1-CP	60	104	
A'-C1-CP	60	111.9	
N -CP-CP	60	105.1	
C1-CP-CP	60	107.2	
CP-CP-CP	60	103.9	
C1-OR-C1	60	108.16	
P -O2-A?	60	120	
P -O2-C2	60	120	
C1-OR-C?	60	109.5	
C1-O2-P	60	120	
A7-N -A5	60	108	
A6-N -A6	60	120	
A6-N1-A6	60	120	
OH-C1-N?	60	109.5	
OR-C1-N	60	107.97	
OR-C1-A6	60	107.97	
A5-C3-A7	60	109	
N -A5-N	60	107.78	
N -A5-C3	60	126	
N -A5-L5	60	108	
N -A7-L5	60	133.61	
C3-A7-A6	60	108.86	
C3-A7-A7	60	132.53	
OP-P -O2	60	109.5	
O2-P -O2	60	101.5	
A5-L5-A7	60	108	
A6-L5-A7	60	119.34	
??-L6-??	120	120	
N1-A5-N1	120	108	
Добавленные к ENCAD параметры углов ^а			Молекула ^б

A6-C2-A6	60	109.5	Флуорен
C3-A'-C3	60	116	Ацетон
C2-OR-C2	60	110.11	Триоксан, 1,4-диоксан, тетрагидрофуран
OR-C2-OR	60	109.57	Триоксан
A6-O2-A6	120	110.6	Янтарный ангидрид
OR-A5-C2	120	110.1	Янтарный ангидрид
O -A6-C2	120	130.53	Янтарный ангидрид
A5-OR-A5	120	110.63	Янтарный ангидрид
A6-N -O	120	118.8	Нитробензол
O -N -O	120	123.2	Нитробензол
A6-OR-A6	120	103	Дибензофуран
A6-A'-C3	60	119	Ацетофенон
A6-A'-O	120	120	Ацетофенон
A6-A7-C2	60	120	Аценафтен
A6-A7-A6	120	118.31	Аценафтен
A6-L5-A6	120	104.13	Бензимидазол
L5-A5-N1	120	114.06	Бензимидазол
A7-A7-N1	120	105.39	Бензимидазол
A7-N1-A5	120	106.67	Бензимидазол
A7-A5-L5	120	113.83	Индазол
N1-L5-A?	120	105.74	Индазол
L5-N1-A?	120	110.15	Индазол
HN-N1-L?	60	128.14	Индазол
A5-A7-A6	120	138.13	Индазол
A5-A7-A7	120	102.28	Индазол
A5-A5-A5	120	107.05	Пиррол
A7-A7-A7	120	106.67	Карбазол
A7-N1-A7	120	109.2	Карбазол
A6-A7-S	120	126.1	Дибензотиофен
A7-S -A7	120	91.53	Дибензотиофен
A7-A7-S	120	112.3	Дибензотиофен
A6-S -A6	120	100.86	Фенотиазин
A6-N1-A6	120	124.44	Фенотиазин
A'-O2-C3	60	108.16	Диметил оксалат
A'-A'-O	60	124.15	Диметил оксалат
A'-A'-O2	60	109.58	Диметил оксалат

^a Все углы имеют $K_{\theta}=120$ для углов, либо лежащих внутри колец, либо образованных π -резонансными связями, и $K_{\theta}=60$ для углов с одинарными связями – по аналогии с тем, что мы видим в углах, приведенных выше.

^b в которой измерялся рассматриваемый угол по описанному в базе данных CSD [2] кристаллу.

$$\text{Торсионные углы: } U_{\text{covalent}} = \sum_k K_{\phi}^{(k)} (1 - \cos(n_k (\phi_k - \phi_k^{(0)})))$$

Таблица A1_4. Параметры торсионных углов

Торсионный угол	K_{ϕ} ккал/моль	n (см. ^a)	$\phi^{(0)}$ град	Молекула, из-за которой список параметров расширен
??-A?-A?-??	10	2	0	
C?-A?-A?-??	10	2	180	
C?-A?-A?-H?	10	2	0	
C?-A5-A7-A6	10	2	0	
??-A5-N?-??	80	2	0	
??-A5-N?-C?	10	2	180	
C?-A5-N?-??	10	2	180	
??-A5-L?-??	10	2	0	
N -A5-L?-A7	10	2	0	
H?-A5-L5-A5	10	2	180	
A6-N1-A6-N2	20	2	0	
??-A6-N?-??	10	2	0	
O -A6-N1-A6	20	2	0	
??-A6-N -C?	10	2	180	
H -A6-N -C1	10	2	0	
??-A6-L?-??	10	2	0	
A6-L6-A6-N2	20	2	0	
A6-L6-A6-H?	20	2	0	
C?-A'-N?-C?	10	2	180	
C?-A'-N?-H?	10	2	0	
C?-A6-A6-A6	20	2	180	
C?-A6-A6-H?	20	2	0	
A6-A6-A6-A6	20	2	0	
??-A6-M?-??	10	2	0	
L?-A7-A6-L?	10	2	180	
L?-A7-A6-N1	10	2	180	
L?-A7-A7-L?	10	2	180	
N?-A7-A6-A6	10	2	180	
N?-A7-A7-A6	10	2	180	
??-A7-L?-??	10	2	0	
A6-A7-L5-A5	20	2	0	
N?-A7-L6-A6	10	2	180	
A7-A7-N?-A5	10	2	0	
??-A7-N?-C?	10	2	0	
??-P?-O?-??	2	3	60	
??-N?-C?-??	0	6	0	
A'-N?-C?-A'	0	6	0	
C?-N?-A'-H?	10	2	0	
??-C?-O?-??	0.6	3	60	
??-C?-C?-??	1.4	3	60	
??-C?-A?-??	0.1	6	30	
??-C?-A'-??	0	6	0	
??-C?-M3-??	1.4	3	60	
??-S?-C?-??	1	3	60	
S?-S?-C?-??	0	1	0	
??-S?-S?-??	6	2	90	
??-M?-C?-??	0	6	0	
A'-N -CP-CP	10	1	180	
??-C?-CP-??	1.4	3	0	
N -C1-CP-CP	10	1	0	
C?-A'-N-CP	10	2	0	

Исправленные ^{б,в} в ENCAD или добавленные ^г к ENCAD параметры углов				Молекула
A6-A6-A6-H?	10	2	0	см. ^б
??-A?-OH-??	1.65	2	0	Фенольная группа ^в
??-A?-O2-??	1.8	2	0	Окси-фенолы ^в
A5-N1-A5-A5	10	2	0	Пиррол ^г
A5-N1-A5-H	10	2	0	Пиррол ^г
A5-A5-N1-HN	10	2	0	Пиррол ^г
H -A5-N1-HN	10	2	0	Пиррол ^г
A6-A6-OR-A6	1.8	2	0	Дибензофуран ^д
O-A5-OR-A5	1.8	2	0	Янтарный ангидрид ^д
C2-A5-OR-A5	1.8	2	0	Янтарный ангидрид ^д
A6-A7-N1-HN	10	2	0	Карбазол ^г
A6-A7-N1-A7	10	2	0	Карбазол ^г
A5-L5-N1-A7	10	2	0	Индазол ^г
A5-L5-N1-HN	10	2	0	Индазол ^г
A6-A7-N1-L5	10	2	0	Индазол ^г
A7-A7-N1-L5	10	2	0	Индазол ^г
A6-A7-N1-A5	10	2	0	Бензимидазол ^г
A7-A7-N1-HN	10	2	0	Бензимидазол ^г
A7-A7-N1-A7	10	2	0	Бензимидазол ^г
A6-A7-S -A7	10	2	0	Дибензотиофен
A7-S -A7-A7	10	2	0	Дибензотиофен
A6-S-A6-A6	10	2	0	Фенотиазин

^а Во всех углах вращения вокруг sp^2-sp^2 связей, $n_k=1$ (принятые в ENCAD для однозначного выбора) заменено на $n_k=2$, чтобы минимумы энергии при вращении вокруг sp^2-sp^2 связи были бы, как то следует из симметрии этой связи, в обоих плоских положениях цепочки. Соответственно (для сохранения крутизны потенциальной ямы), данное в ENCAD $K_\phi^{(k)}$ уменьшалось в $2^2=4$ раза.

^б В таблицах ENCAD данная строка встречается 2 раза с разными K_ϕ : $K_\phi=40$ и $K_\phi=80$; оставлено $K_\phi=40$.

^в Для фенольной группы величины $n_k=2$, $K_\phi^{(k)}$ и $\phi_k^{(0)}$ взяты из экспериментальных данных, приведенных в [3],

^г Все добавленные углы имеют $K_\phi^{(k)}=10$ – по аналогии большинством углов вращения в sp^2-sp^2 связях, приведенных выше.

^д Оценка снизу - по весьма отдаленной аналогии с окси-фенолами.

Дополнение.

Если связь $k''-k'''$, вокруг которой происходит вращение, имеет несколько продолжений, идущих от атомов k'' и/или k''' , т.е. если первый и/или последний атом угла поворота вокруг связи $k''-k'''$ может выбираться неоднозначно ($k' = k'^{(1)}, -k'^{(2)}, \dots, k''' = k'''^{(1)}, k'''^{(2)}, \dots$), то выбор атомов $k' = k'^{(\lambda)}, k''' = k'''^{(\mu)}$, однозначно определяющих торсионный угол поворота вокруг связи $k''-k'''$, делается по принципу предпочтения «тяжелых продолжений» (начинающихся с $k'^{(\lambda)}, k'''^{(\mu)}$ от данных разветвлений) «легким» [1].

$$\text{Квази-торсионные углы: } U_{\text{covalent}} = \sum_k K_{\phi}^{(k)} (1 - \cos(n_k (\phi_k - \phi_k^{(0)})))$$

Таблица A1_5. Параметры квази-торсионных углов

Квази-торсионный угол	K_{ϕ} ккал/моль	n	$\phi^{(0)}$ град	примечание: форма фигуры
??-??-M2-??	2	2	0	плоский –N<
??-??-N?-??	2	2	0	плоский –N<
??-??-M?-??	2	2	0	плоский –N<
??-??-A?-??	2	2	0	плоский –C<
??-??-C?-??	2	3	0	центр тетраэдра (C?) и 3 его вершины
A'-??-C1-??	2	3	0	центр тетраэдра (C1) и 3 его вершины ^a
A'-??-C1-N?	2	3	0	центр тетраэдра (C1) и 3 его вершины ^b
??-??-C1-A'	2	3	0	центр тетраэдра (C1) и 3 его вершины ^a
C3-C2-C1-C3	2	3	0	центр тетраэдра (C1) и 3 его вершины
C?-C1-C1-C3	2	3	0	центр тетраэдра (C1) и 3 его вершины ^a
C3-C1-C1-OH	2	3	0	центр тетраэдра (C1) и 3 его вершины ^b
C1-C2-C1-C3	2	3	0	центр тетраэдра (C1) и 3 его вершины ^b
N?-A'-C1-C?	2	3	0	центр тетраэдра (C1) и 3 его вершины ^b
M?-A'-C1-C?	2	3	0	центр тетраэдра (C1) и 3 его вершины ^b
??-??-M3-??	2	3	0	центр тетраэдра (M3) и 3 его вершины
N-C2-C1-OR	2	3	0	центр тетраэдра (C1) и 3 его вершины ^a
??-??-P?-??	2	3	0	центр тетраэдра (P?) и 3 его вершины

^a Во всех этих квази-торсионных углах, порожденных sp^3 -гибридизованным центральным атомом, $n_k=1$ (при $\phi_k^{(0)} \equiv -120^0$, принятом в ENCAD для однозначного выбора данным атомом правильной хиральности в белках, ДНК и РНК, но не обязанной быть такой же в других рассматриваемых нами молекулах) заменен на $n_k=3$.

^b Во всех этих квази-торсионных углах, порожденных sp^3 -гибридизованным центральным атомом, $n_k=1$ (при $\phi_k^{(0)} \equiv +120^0$, принятом в ENCAD для однозначного выбора данным атомом правильной хиральности в белках, ДНК и РНК, но не обязанной быть такой же в других рассматриваемых нами молекулах) заменен на $n_k=3$.

При этом, в обоих случаях, минимумы энергии квази-торсионных углов приходятся на $\phi_k^{(0)} = -120^0, 0^0, +120^0$, вследствие симметрии тетраэдра, порожденного sp^3 -гибридизованным центральным атомом k''' (причем $\phi_k^{(0)} = 0^0$ исключен – не квази-торсионным потенциалом, а возникшим бы при этом запрещенным совпадением в пространстве точек k' и k''' , см. Рис. A1-2).

При замене $n_k=1$ на $n_k=3$, данное в ENCAD $K_{\phi}^{(k)}$ уменьшено в $3^2=9$ раз для сохранения крутизны потенциальной ямы.

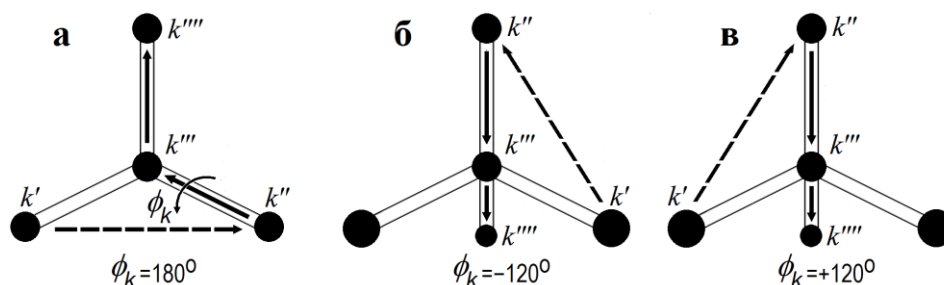


Рисунок A1-2. (а) Один (при заданном расположении точек k'', k''', k''') квази-торсионный угол, порождаемый sp^2 -гибридизованным центральным атомом k''' ; (б, в) два (при заданном расположении точек k'', k''', k''') квази-торсионных угла, порождаемых sp^3 -гибридизованным центральным атомом k''' . Угол $\phi_k^{(0)} = 0^0$ всегда исключен – причем не квази-торсионным потенциалом, а запрещенным совпадением в пространстве точек k' и k''' .

[1] Levitt M, Hirshberg M, Sharon R, Dagget V: Potential energy function and parameters for simulations of the molecular dynamics of proteins and nucleic acids in solution. *Comp. Phys. Commun.* 1995, **91**:215-231.

[2] Allen, F.H., *The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising.* *Acta Cryst.*, 2002. **B58**: p. 380-388.

[3] Halgren TA, Nachbar RB. Merck Molecular Force Field. IV. Conformational energies and geometries for MMFF94. *J. Comp. Chem.*, 1995, **17**:587-615

////////////////////////////////////