

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА**

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**На правах рукописи**

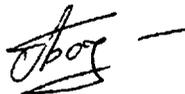
Боченкова Анастасия Владимировна

**РАЗВИТИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ И  
МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ**

02.00.17 - математическая и квантовая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук



Москва — 2004

Работа выполнена в лаборатории химической кибернетики  
кафедры физической химии Химического факультета  
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук,  
профессор  
**Немухин Александр Владимирович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор  
**Базилевский Михаил Викторович**

доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Уманский Станислав Яковлевич**

**Ведущая организация: Институт проблем химической физики РАН**

Защита состоится 12 февраля 2004 года в 16:20 в 337 аудитории Химического факультета МГУ на заседании диссертационного совета Д 501.001.50 при МГУ им. М. В. Ломоносова (119992, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д.1 стр.3, МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан "12" января 2004 года.

Учёный секретарь  
диссертационного совета Д 501.001.50,  
кандидат химических наук



Матушкина Н. Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Идея комбинирования методов квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ) лежит в основе теоретического моделирования свойств больших молекулярных систем, которым в настоящее время уделяется особое внимание. Большинство химических процессов происходит в конденсированных средах, в значительной степени определяющих протекание реакций и влияющих на свойства исследуемых систем. Использование комбинированных методов КМ/ММ позволяет явно учитывать взаимодействие реакционной системы с окружением, при этом центральная часть системы рассматривается на квантовом уровне, а окружение — в рамках классических подходов.

Данная работа посвящена развитию и реализации двух новых подходов, использующих полуэмпирические и неэмпирические модели для описания границы между квантовыми и классическими областями. Отличительной чертой одного из подходов, основанного на методе двухатомных фрагментов в молекулах (ДФМ), является его применимость к описанию взаимодействий в слабосвязанных подсистемах. Этот метод был разработан, в первую очередь, для моделирования матричного и кластерного влияния атомов инертного газа на структуру и колебательные спектры молекул внедрения. Предложенный метод КМ/ММ на основе теории потенциалов эффективных фрагментов представляется одним из наиболее перспективных приемов моделирования свойств биохимических систем и реакций в белковом окружении.

Изучение свойств молекулярных кластеров конечного размера, в которых выделенный фрагмент окружен атомами или молекулами другой природы, является актуальным, поскольку позволяет приблизиться к описанию макроскопических свойств на молекулярном уровне. Смешанные молекулярные кластеры  $Ar_n(HCl)_m$  ( $m=1-4$ ), зарегистрированные импульсным методом в сверхзвуковой струе, являются одним из прототипов систем данного типа. Молекула  $NAgF$ , полученная недавно в экспериментах по низкотемпературной матричной изоляции, является представителем нового класса химических соединений инертных газов.

В рамках комбинированных подходов также представляет интерес рассмотрение простых континуальных моделей описания растворителя и оценка их применимости для моделирования спектров комбинационного рассеяния высокосимметричных молекулярных ионов. Предложенный в работе подход моделирует среднее электростатическое поле противоионов и в сочетании с моделью самосогласованного реакционного поля позволяет исследовать спектральные свойства заряженных комплексов в растворе.

Наряду с развитием теоретических основ комбинированных методов, одной из важнейших прикладных задач молекулярного моделирования является поиск стационарных точек на пологих многомерных поверхностях потенциальной энергии (ППЭ). Особое внимание в работе уделено разработке и реализации эффективного алгоритма оптимизации геометрической конфигурации ядер на комбинированных ППЭ, позволяющего значительно ускорить оптимизацию геометрических параметров в системах, состоящих из нескольких сотен атомов

### **Цель работы**

Целью настоящей работы является развитие и реализация новых подходов к комбинированным методам КМ/ММ и их применение для исследования свойств молекулярных систем в различном окружении.

В связи с этим в работе были поставлены следующие задачи:

1. Разработка гибридного подхода, основанного на комбинации квантовой механики и метода двухатомных фрагментов в молекулах, к моделированию влияния окружения из атомов инертного газа на свойства изолированных молекулярных кластеров и молекул внедрения
2. Исследование эффектов матричного влияния инертных газов на структуру и колебательные спектры молекулярных кластеров хлорида и фторида водорода  $(\text{HCl})_m$  и  $(\text{HF})_m$  ( $m=1-4$ ), а также молекулы  $\text{HAgF}$ , являющейся представителем нового класса химических соединений инертных газов.
3. Развитие и реализация комбинированного подхода, основанного на неэмпирическом методе потенциалов эффективных фрагментов, для исследования биохимических систем с водородными связями.
4. Развитие подхода, моделирующего среднее электростатическое поле противоионов, для оценки эффектов сольватации на колебательные спектры высокосимметричных молекулярных ионов в рамках континуальной модели растворителя.
5. Разработка и реализация эффективного алгоритма поиска стационарных точек на многомерных поверхностях потенциальной энергии в рамках комбинированных методов.

## Научная новизна результатов

1. Предложен и реализован новый теоретический подход к комбинированным методам квантовой и молекулярной механики на основе аналитической модели метода ДФМ. Проанализированы границы применимости разработанного метода КМ/ДФМ для описания ППЭ слабосвязанных комплексов на примере  $Ar_n(HCl)_m$  и  $Ar_n(HF)_m$ .
2. Исследовано влияние атомарных кластеров аргона на колебательные спектры молекулярных комплексов с водородными связями  $(HCl)_m$  и  $(HF)_m$ ,  $m=1-4$ . Результаты моделирования ИК-спектров смешанных молекулярных кластеров тримера и тетрамера хлорида и фторида водорода в окружении атомов инертного газа были получены впервые. Проведен сравнительный анализ применимости различных неэмпирических и комбинированных методов для моделирования спектральных свойств смешанных молекулярных кластеров  $Ar_n(HCl)_m$ .
3. Изучено влияние аргоновой матрицы на структуру и колебательный спектр молекулы  $HArF$ . Установлена связь экспериментально наблюдаемого сдвига полос поглощения в ИК-спектрах исследуемой системы при отжиге матрицы с изменением локального геометрического окружения молекулы внедрения. Предложена новая интерпретация колебательных спектров, включая отнесение тонкой структуры полос.
4. Разработан новый комбинированный подход, направленный на моделирование свойств биохимических систем с водородными связями, с использованием неэмпирического метода потенциалов эффективных фрагментов для описания влияния белкового окружения.
5. Предложен новый подход, моделирующий среднее электростатическое поле противоионов, который в сочетании с континуальным методом описания растворителя в рамках модели самосогласованного реакционного поля (SCRF) позволяет исследовать заряженные комплексы в растворе. Проведено моделирование влияния сольватации на колебательные спектры комбинационного рассеяния высокосимметричных молекулярных ионов.
6. Разработан эффективный алгоритм оптимизации геометрических параметров в рамках комбинированных методов.

## Научная и практическая значимость работы

С методической точки зрения наибольший интерес представляет развитие новых подходов к комбинированным методам квантовой и молекулярной механики, а также разработка эффективного алгоритма поиска стационарных точек на многомерных поверхностях потенциальной энергии, допускающего обобщение на случай оптимизации молекулярных систем, выходящих за рамки нескольких сотен атомов. Рассчитанные колебательные спектры смешанных молекулярных кластеров  $Ar_n(HCl)_m$ , а также молекулы  $HArF$  в матрице аргона могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных, включая отнесение тонкой структуры полос.

## Апробация работы и публикации

Материалы диссертации были представлены на I, II и VI Всероссийских школах-конференциях по квантовой и вычислительной химии им. В.А. Фока (Новгород Великий, декабрь 1998 г., февраль 2000 г., май 2003 г.), Европейской конференции "Взаимодействие кластер - поверхность" (Италия, июнь 2000 г.), II Международной конференции по хемоинформатике (Англия, апрель 2001 г.), II Международном симпозиуме SACR-2001 "Компьютерное обеспечение химических исследований" (Москва, май 2001 г.), I Национальной конференции ИВТН-2002 "Информационно-вычислительные технологии в решении фундаментальных научных проблем и прикладных задач химии, биологии, фармацевтики, медицины" (Москва, июнь 2002 г.), Европейской конференции Матрица-2001 "Химия и физика матрично-изолированных частиц" (Польша, июль 2001 г.), XIV и XV Международных конференциях по исследованию систем с водородными связями (Италия, сентябрь 2001 г. и Германия, сентябрь 2003 г.), VI Всемирном конгрессе по теоретической химии WATOC02 (Швейцария, август 2002 г.), IV Международной конференции по химии низких температур (Финляндия, август 2002 г.), Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2003" (Москва, апрель 2003 г.), XI Международном конгрессе по квантовой химии ICQC-2003 (Германия, июль 2003 г.), школе-конференции молодых ученых по водородным связям (Германия, сентябрь 2003 г.), на заседаниях научных семинаров лаборатории строения и квантовой механики молекул (2000-2003), лаборатории химической кибернетики (1998-2003), а также на семинарах Института физической химии Геттингского университета (Германия 2001, 2002), Берлинского университета им. Гумбольдта (Германия 2001) и Института неорганической химии Цюрихского университета (Швейцария 2002).

Результаты работы опубликованы в 19 печатных работах, в том числе 13 тези-

сах докладов.

## Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 130 наименований. Работа изложена на 151 странице и включает 17 рисунков и 15 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Первая глава** посвящена обзору существующих комбинированных методов квантовой и молекулярной механики. Отмечены достоинства и ограничения известных методов. Сделан вывод о необходимости дальнейшего развития подходов, основанных на неэмпирических и полуэмпирических методах моделирования взаимодействия между двумя подсистемами, в частности, позволяющих расширить область применения гибридных методов к описанию взаимодействия слабосвязанных квантовой и классической подсистем.

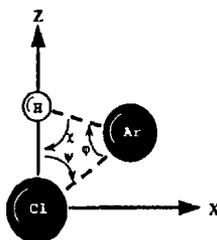
**Вторая глава** посвящена описанию нового подхода к комбинированным методам КМ/ММ, основанного на методе двухатомных фрагментов в молекулах, а также анализу границ применимости предложенного метода к описанию электронной структуры слабосвязанных систем в применении к смешанным молекулярным кластерам  $Ar_n(HCl)_m$  и  $Ar_n(HF)_m$ ,  $m=1-4$ .

В рамках комбинированного метода КМ/ДФМ потенциал межмолекулярного взаимодействия в трехатомной системе  $Ar-HX$  ( $X=Cl, F$ ) описывается с помощью приближенной модели метода двухатомных фрагментов в молекулах как комбинация атом-атомных потенциалов всех двухчастичных фрагментов, находящихся в определенном электронном состоянии [B.L. Grigorenko, A. V. Nemukhin, V.A. Apkarian, *J.Chem.Phys.*, 1996, III, 5510]:

$$\begin{aligned} V(Ar-HX) = & \\ = & [V(ArX, {}^2\Sigma) \cos^2(\Psi) + V(ArX, {}^2\Pi) \sin^2(\Psi) + V(ArH, {}^2\Sigma)] \cos^2(\beta) + \\ + & \left[ V(ArX^-, {}^1\Sigma) + V(ArH^+, {}^1\Sigma) + \frac{\alpha(Ar) \cos \varphi}{R_{ArH}^2 R_{ArX}^2} \right] \sin^2(\beta). \end{aligned}$$

Данное аналитическое представление потенциала  $Ar-HX$  может быть получено в рамках теории возмущений первого порядка на основе метода ДФМ [A.A. Buchachenko, N.F. Stepanov, *J.Chem.Phys.*, 1996, 104, 9913], учитывая, что межмолекулярное взаимодействие в комплексе намного слабее химического взаимодействия в молекулярном фрагменте  $HX$ . Рассматриваемая модель включает вклад каждого из электронных состояний фрагмента  $Ar-X$ ,  ${}^2\Sigma$  и  ${}^2\Pi$ , в зависимости от геометрической конфигурации комплекса  $ArHX$  (рис. 1).

Отличительная черта рассматриваемой модели заключается в том, что в рассмотрение включены как нейтральные, так и ионные электронные конфигурации двухатомных фрагментов в системе. Параметр смешивания ( $\beta$  — единственный параметр в этой схеме, чаще всего подбираемый по экспериментальным данным).



**Рис. 1. Параметры, используемые для описания геометрической конфигурации  $Ar_nHX$ .**

При расчете вкладов ионных конфигураций в энергию взаимодействия учитывается также неаддитивный вклад, отвечающий за индукционную энергию взаимодействия в системе двух точечных зарядов и поляризуемой частицы.

Полную потенциальную энергию системы смешанных молекулярных кластеров  $Ar_n(HX)_m$  ( $X=Cl, F$ ) можно представить в виде суммы трех членов:

$$E = E\{(HX)_m\} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n E\{Ar_i Ar_j\} + \sum_{\alpha=1}^m \sum_{i=1}^n E\{Ar_i (HX)_\alpha\}$$

В нашем случае наибольший интерес представляют свойства олигомеров хлорида и фторида водорода  $(HX)_m$ , которые рассматриваются на неэмпирическом уровне (КМ часть). Взаимодействие между атомами инертного газа (ММ часть) описывается с помощью эмпирического двухатомного потенциала Азиза-Чена.

В ходе анализа комбинированной поверхности потенциальной энергии системы  $ArHCl$ , полученной в рамках КМ/ДФМ метода, показано, что анизотропия дисперсионного взаимодействия  $Ar-HCl$ , наиболее сильно проявляющаяся при малых углах  $\angle Ar-Cl-H$ , явно не учитывается в простейшем аналитическом варианте метода ДФМ, что приводит к некоторым ограничениям на возможность использования метода для моделирования колебательных спектров кластеров небольшого размера  $Ar_nHCl$  ( $n=2,3$ ). В рамках уточненной аналитической модели метода ДФМ учет дополнительных трехчастичных вкладов индукционного взаимодействия, возникающих в системе двух точечных зарядов ( $q_{H+}, q_{Cl-}$ ) и двух поляризуемых частиц ( $Ar, Cl^-$ ), приводит к лучшему

согласию рассчитываемых значений сдвигов частот валентного колебания H-C1 в кластерах Ag<sub>n</sub>HC1 по сравнению с экспериментальными данными.

Описанный метод реализован в рамках квантово-химического пакета программ PC GAMESS [<http://lcc.chem.msu.ru/gran/gameess/index.html>].

В третьей главе анализируются известные алгоритмы поиска стационарных точек в задачах различной размерности, факторы, влияющие на эффективность поиска, а также описывается новый подход, основанный на быстросходящемся квазиньютоновском алгоритме минимизации в рамках единой для всего координатного пространства согласованной схемы.

Комбинированные методы по своему построению сочетают в себе два типа оптимизационных задач, относящихся к различным подсистемам. Квантово-механическая подсистема характеризуется небольшим числом степеней свободы, как правило, она состоит из нескольких десятков атомов. В таких системах расчет энергии и аналитического градиента на каждой итерации является лимитирующей по времени стадией процедуры геометрической оптимизации. В случае молекулярно-механической подсистемы, состоящей из нескольких сотен или тысяч атомов, расчет энергии, градиента и даже матрицы Гессе (матрица вторых производных потенциальной энергии по координатам) не требует значительных затрат. Особенность оптимизации ММ систем связана с их большой размерностью, а именно с трудностями, возникающими при использовании и хранении, в случаях систем с очень большим числом степеней свободы, матриц, необходимых при расчете направлений поиска в рамках быстросходящихся схем минимизации. В связи с этим известные алгоритмы эффективного поиска минимумов на поверхностях потенциальной энергии КМ и ММ подсистем, рассматриваемых по отдельности, существенно различаются между собой. Для квантовой подсистемы наиболее удачным является использование квазиньютоновского метода в сочетании с пересчетом приближенной матрицы Гессе по формуле Бройдена - Флетчера - Гольдфарба - Шанно (BFGS), а также использование техники прямого обращения в итеративном пространстве (GDIIIS), позволяющей ускорить сходимость итерационной процедуры. В случае классической подсистемы наиболее перспективным оказывается усеченный метод Ньютона с предварительным улучшением обусловленности матрицы вторых производных. Использование этого метода, наряду с часто применяемым методом сопряженных градиентов, позволяет избежать стадии точного решения системы линейных уравнений ньютоновского типа, масштабирующейся пропорционально  $n^3$  с ростом числа степеней свободы. Естественным шагом в рамках комбинированных подходов является объединение различных алгоритмов минимизации для разных подсистем в единую схему. При этом целесообразно уменьшить число шагов в итеративном процессе, при которых обновляется

информация о квантово-механической подсистеме.

В данной работе предложен новый подход к методам поиска минимумов на комбинированных многомерных ППЭ, основанный на гибридном согласованном алгоритме градиентной оптимизации с частичным аналитическим расчетом матрицы вторых производных. В настоящем варианте алгоритм ориентирован на моделирование в рамках комбинированного метода КМ/ДФМ систем среднего размера с общим числом атомов порядка нескольких сотен. Это позволяет использовать ньютоновские и квазиньютоновские методы, учитывающие информацию о кривизне минимизируемой функции, содержащейся в матрице Гессе. Очередное направление поиска на каждой итерации ищется как точное решение системы линейных уравнений ньютоновского типа.

В полном гессиане системы можно выделить четыре блока:  $H_{KM}$ ,  $H_{MM}$ ,  $H_{KM/MM}$  и  $H_{MM/KM}$ . Аналитический расчет трех последних блоков не вызывает значительных трудностей, так как классическая подсистема рассматривается в рамках эмпирического потенциала, а взаимодействие КМ и ММ подсистемы описывается в приближении аналитической модели неэмпирического метода ДФМ. Наиболее трудоемкая в вычислительном плане часть, отвечающая вторым производным потенциальной энергии по координатам КМ подсистемы, формируется приближенно на основе информации об изменении градиента квантово-механической подсистемы во время итераций спуска. Для пересчета квазиньютоновского блока  $H_{KM}$  матрицы Гессе используется стандартная VFGS-формула. Следует отметить, что эффективность алгоритма геометрической оптимизации как в полном координатном пространстве, так и в пространстве оптимизируемых параметров каждой из подсистем во многом определяется точностью рассчитываемой матрицы Гессе. Так, предложенный метод оптимизации сочетает в себе два быстроходящихся алгоритма: в полном пространстве координат — вариант квазиньютоновского типа, а в координатном пространстве ММ подсистемы — классический квадратично сходящийся метод Ньютона с явным формированием матрицы вторых производных.

Гибридный согласованный алгоритм можно представить в виде пошаговой оптимизации в полном пространстве оптимизируемых параметров и в подпространстве координат ММ подсистемы при фиксированных значениях координат КМ части:

1. расчет направления квазиньютоновского поиска и шага на одной итерации в полном  $3N$ -мерном пространстве координат, где  $N$  — общее число атомов рассматриваемой системы;
2. полная оптимизация ММ подсистемы в усеченном координатном пространстве при фиксированной геометрической конфигурации КМ подси-

стемы.

Эти две стадии повторяются до тех пор, пока не будет достигнут минимум в полном координатном пространстве. Согласованность метода достигается на первой стадии с учетом аналитически рассчитываемых смешанных вторых производных, отвечающих блокам  $H_{KM/MM}$  и  $H_{MM/KM}$ .

Использование гибридного алгоритма приводит к значительному сокращению времени итерационной процедуры по сравнению со стандартными методами квазиньютоновского типа в полном координатном пространстве. Согласованность метода, а также учет информации о кривизне ППЭ, содержащейся в явно формируемой матрице Гессе, приводит к увеличению скорости сходимости и, соответственно, к уменьшению общего числа итераций. На второй стадии предложенной схемы оптимизации алгоритм характеризуется квадратичной сходимостью. В данном варианте вычислительные затраты на полную оптимизацию геометрической конфигурации систем, состоящих из нескольких сотен атомов, сопоставимы с затратами на оптимизацию только квантово-механической подсистемы. Предложенный алгоритм может также включать в себя технику ускорения итерационных процедур GDIIIS. Описанный метод реализован в рамках квантово-химического пакета программ PC GAMESS.

Предложенный эффективный алгоритм поиска стационарных точек на многомерных комбинированных ППЭ допускает обобщение на случай оптимизации молекулярных систем, выходящих за рамки нескольких сотен атомов. В этом случае разумнее использовать вместо модифицированного метода квазиньютоновского типа усеченный метод Ньютона.

В четвертой главе описано применение метода КМ/ДФМ к моделированию структуры и колебательных спектров смешанных молекулярных кластеров  $Ar_n(HCl)_m$  и  $Ar_n(HF)_m$ ,  $m=1-4$ .

Интерес к теоретическому исследованию колебательных спектров смешанных молекулярных кластеров  $Ar_n(HX)_m$  обусловлен возможностью экспериментального получения и изучения спектральных свойств комплексов хлорида водорода определенного размера. ИК-спектры высокого разрешения, содержащие полосы валентных колебаний H-Cl, были получены методом импульсной ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием в сверхзвуковой струе [Т. *Haber*, U. *Schmitt*, M. *L. Suhm*, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 1999, 1, 5573]. Постепенное увеличение размера комплексов приводит к систематическому красному сдвигу частот валентных колебаний. При использовании аргона в качестве газа-носителя по сравнению с гелием наблюдается дополнительный красный сдвиг, причем полосы поглощения заметно уширены. Найденный эффект стабилизации молекулярных комплексов с водородными связями в аргоновых оболочках, образующихся в газовой фазе, послужил основой нового метода экспериментального

изучения сольватации. Теоретическая оценка сдвигов частот валентных колебаний в кластерах  $\text{Ar}_n(\text{HCl})_m$  по отношению к изолированным комплексам с водородными связями  $(\text{HCl})_m$  является важным вкладом в эту быстроразвивающуюся область.

Неэмпирический расчет равновесных геометрических конфигураций и гармонических частот колебаний молекулярных кластеров галогенводородов в изолированном состоянии и в окружении атомов аргона проводился в приближении  $\text{MP2}/\text{aug-cc-pVTZ}$ . Особое внимание в работе уделялось высокочастотным валентным колебаниям Н-Х. Среди олигомеров галогенводородов наиболее сильное влияние ангармоничности можно ожидать для относительно жестких молекул димеров (НХ)г.

Рассчитанные гармонические сдвиги частот валентных колебаний в смешанных молекулярных кластерах по отношению к изолированным олигомерам  $(\text{HCl})_m$  приведены в Табл. 1.

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные сдвиги частот валентных колебаний в кластерах  $\text{Ar}_n(\text{HCl})_m$  по отношению к значениям в изолированных комплексах  $(\text{HCl})_m$ .

	КМ/ДФМ $\Delta\omega_e/\text{см}^{-1}$	Эксперимент [Группа М.Зума] $(\nu_{01}[(\text{HCl})_m] - \nu_{01}[(\text{HCl})_m @ \text{Ar}])/\text{см}^{-1}$
$\text{Ar}_{12}\text{HCl}$	21	15.2 (матрица)
$\text{Ar}_{34}(\text{HCl})_2$	30	32
	20	33
$\text{Ar}_{34}(\text{HCl})_3$	12,13 (поверхность)	20
	15,17 ( $\text{C}_3$ )	
	16,20 ( $\text{C}_1$ )	
$\text{Ar}_{62}(\text{HCl})_4$	17E ( $\text{C}_{4h}$ )	26
	17,19 ( $\text{C}_1$ )	

Расчет колебательных спектров данных систем в рамках комбинированного КМ/ДФМ метода позволил соотнести наблюдаемые в эксперименте полосы поглощения с кластерами определенного размера. Предсказанное уширение линий в спектре, связанное с различной структурой и размером образующих-

ся кластеров, а также со снятием вырождения частот колебаний, активных в ИК-спектре, составляет  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ . Это значение находится в согласии с экспериментальными данными. Применимость предложенного метода не ограничена исследованием систем данного размера, в описанном варианте он может быть использован для изучения систем большего размера, таких как  $\text{Ar}_n(\text{HCl})_m$  ( $m > 4$ ). Аналогичные результаты, имеющие предсказательный характер, были получены и для молекулярных кластеров  $\text{Ar}_n(\text{HF})_m$ .

Следует отметить, что комбинированный подход КМ/ДФМ является своего рода уникальным методом моделирования влияния атомов инертного газа на спектральные свойства молекулярных комплексов  $(\text{HX})_t$  с различным  $t$ . Предварительные попытки использования полностью неэмпирических методов, а также метода потенциалов эффективных фрагментов в силу разных причин привели к неудовлетворительным результатам.

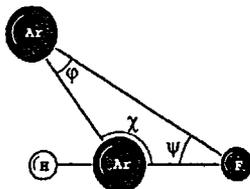
В пятой главе исследовано матричное влияние на структуру и колебательный спектр молекулы  $\text{HArF}$  в матрице аргона с использованием нового комбинированного метода КМ/ДФМ.

В эксперименте по низкотемпературной матричной изоляции [L. Khriachtchev, M. Pettersson, R. Runeberg, L. Lundell, M.T. Rasanen, *Nature(London)*, 2000, 406, 874] был получен и спектрально охарактеризован ряд новых соединений типа  $\text{HRgX}$ , где X — электроотрицательная частица, а Rg — атом инертного газа. Энергия стабилизации в таких системах обусловлена вкладом ионной электронной конфигурации  $(\text{HRg})^+\text{X}^-$ . Результаты экспериментального изучения  $\text{HArF}$  в матрице аргона свидетельствуют о существовании двух положений молекулы с различным локальным окружением [L. Khriachtchev, M. Pettersson, J. Lignell, M.T. Rasanen, *J.Am.Chem.Soc.*, 2001, 123, 8610]. Эти положения могут быть охарактеризованы термической стабильностью и максимумами полос поглощения валентного колебания H-Ar. Переход при отжиге матрицы от менее стабильной конфигурации к более стабильной сопровождается заметным сдвигом полосы поглощения в сторону больших волновых чисел на  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ . Теоретическое моделирование с в о й  $\text{HRgX}$  в матрице инертного газа чрезвычайно важно для отнесения экспериментально наблюдаемых спектральных полос поглощения.

В данном случае молекула  $\text{HArF}$  рассматривалась в приближении МП2/6-311++G(2d,2p), тогда как окружение — в рамках эмпирического потенциала Азиза-Чена. Было показано, что данный неэмпирический уровень расчета может быть использован для описания электронной структуры молекулы  $\text{HArF}$  вблизи равновесной геометрической конфигурации. Влияние окружения описывалось с помощью приближенного неэмпирического варианта метода ДФМ, превосходящего простые модели, основанные на приближении аддитивности пар-

ных атом-атомных потенциалов. Потенциал Ar-HArF, ответственный за взаимодействие молекулы внедрения с аргоновым окружением, можно представить в аналитическом виде в рамках межмолекулярной теории возмущений первого порядка на основе приближения ДФМ (рис. 2):

$$V(\text{Ar} \cdots \text{HArF}) = \left[ V(\text{ArF}, \Sigma) \cos^2 \psi + V(\text{ArF}, \Pi) \sin^2 \psi + V(\text{ArH}) + V(\text{ArAr}) \right] \cos^2 \beta + \left[ V(\text{ArAr}^+, \Sigma) \cos^2 \chi + V(\text{ArAr}^+, \Pi) \sin^2 \chi + V(\text{ArF}^-) + \frac{\alpha(\text{Ar}) \cos \varphi}{R_{\text{ArAr}}^2 R_{\text{ArF}}^2} \right] \sin^2 \beta.$$



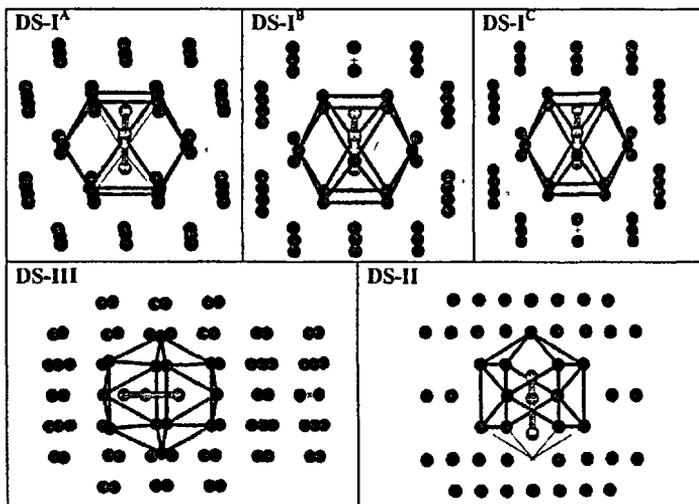
**Рис. 2.** Параметры, используемые для описания **геометрической конфигурации Ar-HArF.**

В данном случае выбор параметра смешивания  $\beta$  был произведен полностью неэмпирическим способом. Для анализа электронной структуры молекулы HArF был использован метод натуральных связевых орбиталей. Волновая функция основного состояния HArF представлялась в виде линейной комбинации конфигураций с различным распределением электронной плотности в базисе натуральных атомных орбиталей. Коэффициенты перед конфигурациями определялись с использованием многоконfigurационного метода самосогласованного поля в полном активном пространстве всех валентных атомных орбиталей. Вблизи равновесной геометрии HArF основной вклад в волновую функцию дают две конфигурации, отвечающие нейтральной HArF и ионной  $\text{HAr}^+\text{F}^-$  структуре с весами, приблизительно равными 0.6 и 0.4, соответственно. В этом случае параметр смешивания  $\beta$  равен  $40^\circ$ .

В качестве стартовых структур для геометрической оптимизации использовались конфигурации, в которых молекула HArF помещалась в кубооктаэдрическую полость гранецентрированной кубической (гцк) решетки из 365 атомов аргона. Максимальное число замещаемых атомов аргона в решетке не превышало двух.

Найдены три неэквивалентных ориентации молекулы HArF в рассматриваемой полости. Равновесные геометрические конфигурации в случае отсутствия дополнительных вакансий в решетке имеют симметрию  $C_{4v}$ ,  $C_{2v}$  и  $C_{3v}$ , соответственно. Равновесные структуры приведены на рис. 3.

Наличие вакансий в некоторых случаях приводит к понижению глобальной симметрии и небольшому искажению решетки из атомов аргона в найденных стационарных точках, при этом локальная симметрия системы сохраняется. Наиболее энергетически выгодной является конфигурация, отвечающая  $C_{2v}$  симметрии, которая была рассмотрена в данной работе впервые. Относительные энергии всех конфигураций приведены в Таблице 2.



**Рис. 3. Равновесные геометрические конфигурации молекулы HAgF в аргоновой матрице.**

Рассчитанные гармонические частоты молекулы HAgF в различных конфигурациях в матрице аргона приведены в Табл. 3.

Соответствующие частоты валентного колебания H-Ag заметно сдвинуты в сторону больших частот по отношению к свободной молекуле для всех конфигураций. Этот сдвиг составляет  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$  для структуры DS-III. Конфигурация с наименьшей энергией DS-III характеризуется наибольшей частотой  $\nu_{\text{H-Ag}}$  колебания, что находится в полном соответствии с экспериментальными данными. По результатам наших расчетов структура DS-III относится к стабильной конфигурации, наблюдаемой в эксперименте. Три структуры DS-I могут быть с уверенностью отнесены к нестабильным конфигурациям молекулы HAgF в аргоновой матрице. Кроме того, триплетная структура экспериментальной полосы в области валентных колебаний H-Ag ( $1965.7, 1969.4$  и  $1972.3 \text{ см}^{-1}$ ) может

Таблица 2. Относительные энергии (кДж/моль) геометрических конфигураций молекулы HArF, в аргоновой матрице по отношению к наименьшей энергии для структуры с симметрией  $C_{3v}$ .

Геометрические конфигурации	Симметрия	Относит. энергия
<u>Группа I</u>		
DS-I <sup>A</sup> : вакансия с $\sigma_v$ около Ar/HArF	$C_s / C_{4v}^{loc}$	+8.7
DS-I <sup>B</sup> : вакансия с $C_4$ около H/HArF	$C_{4v}$	+7.9
DS-I <sup>C</sup> : вакансия с $C_4$ около F/HArF	$C_{4v}$	+7.4
<u>Группа II</u>		
DS-II: вакансия с $C_2$ около F/HArF	$C_{2v}$	+3.9
<u>Группа III</u>		
DS-III: вакансия с $C_3$	$C_{3v}$	0.0

быть объяснена наличием структур с локальной симметрией  $C_{4v}$ , характеризующихся различным распределением вакансий вокруг молекулы HArF. Дублет полосы валентного колебания H-Ar в стабильной конфигурации (2016.3 и 2020.8  $\text{см}^{-1}$ ) можно отнести к образованию двух различных геометрических конфигураций. Одна из них — структура с симметрией  $C_{3v}$ , а вторая — DS-II конфигурация, отвечающая симметрии  $C_{2v}$ . Рассчитанные разности гармонических частот колебаний между нестабильными (DS-I) и стабильными (DS-III) конфигурациями представлены в Табл. 4.

Предсказанные сдвиги всех частот колебаний между различными конфигурациями хорошо согласуются с экспериментальными данными, что подтверждает правильность отнесения полос поглощения в спектре.

Таким образом, предложена новая интерпретация колебательного спектра молекулы HArF в матрице аргона, включая отнесение тонкой структуры полос. Установлена связь экспериментально наблюдаемого сдвига полос поглощения в ИК-спектрах исследуемой системы при отжиге матрицы с изменением локального геометрического окружения молекулы внедрения.

Следует отметить, что в данном случае применение комбинированного метода КМ/ДФМ позволяет явно учесть ковалентную и ионную конфигурации молекулы HAgF при ее взаимодействии с атомами инертного газа. Предыдущие попытки теоретического моделирования колебательного спектра HAgF в матрице аргона не привели к согласованию рассчитанных сдвигов колебательных частот с экспериментальными данными с хорошей точностью.

**Таблица 3. Рассчитанные гармонические частоты колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) молекулы HAgF в различных геометрических конфигурациях в матрице аргона.**

Мода	Нестабильные конфигурации			Стабильные конфигурации	
	DS-I <sup>A</sup>	DS-I <sup>B</sup>	DS-I <sup>C</sup>	DS-II	DS-III
$\nu_{H-Ar}$	2207	2203	2204	2246	2253
$\delta_{H-Ar-F}$	809, 810	815 (E)	811 (E)	723, 745	822 (E)
$\nu_{Ar-F}$	482	482	483	458	486

**Таблица 4. Гармонические сдвиги частот колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) между нестабильными (DS-I) и стабильными (DS-III) конфигурациями, полученные в рамках нового метода КМ/ДФМ, по сравнению с экспериментальными данными.**

Мода	КМ/ДФМ	Эксперимент
		[Л.Хряцев и сотр.]
$\nu_{H-Ar}$	+48.3	+49.5
$\delta_{H-Ar-F}$	+10.2	+8.4
$\nu_{Ar-F}$	+3.7	-

**Шестая глава** описывает развитие комбинированного подхода на основе метода потенциалов эффективных фрагментов, ориентированного на моделирование свойств биохимических систем с водородными связями.

Согласно общей идее комбинированных подходов в основе предложенного метода лежит разделение рассматриваемой системы на две части, одна из которых рассматривается на квантовом уровне (КМ часть), другая — в рамках молекулярной механики (ММ часть). Взаимодействие между двумя подсистемами описывается с помощью неэмпирического метода потенциалов эффективных фрагментов. Согласно этому методу квантово-механическая подсистема находится во внешнем поле, потенциал которого создается молекулярно-механической подсистемой, рассматриваемой в виде некоторой совокупности заряженных частиц. Влияние окружения на квантово-механическую подсистему описывается наиболее важными вкладами одночастичных операторов межмолекулярного взаимодействия в оператор Гамильтона КМ подсистемы, а именно электростатического, поляризационного и обменного отталкивания. Оператор кулоновского взаимодействия между двумя подсистемами представлен в виде мультипольного разложения электростатического потенциала вплоть до октупольных моментов. Поляризация ММ части в электрическом поле КМ подсистемы описывается в рамках самосогласованной модели. В связи с трудностью задания аналитического выражения для отталкивательного потенциала, чаще всего он представляется как линейная комбинация гауссовых экспонент. В работе реализован метод подбора параметров отталкивательного потенциала эффективных фрагментов в рамках нелинейной задачи о наименьших квадратах на базе метода Гаусса-Ньютона с использованием аналитических производных полной энергии по оптимизируемому параметрам.

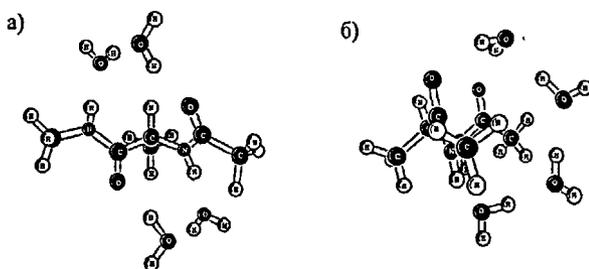
Предложенный комбинированный метод может быть представлен в виде следующей схемы:

1. Молекулярно-механическая подсистема разбивается на фрагменты, типичные для биохимических систем, геометрию которых с определенной точностью можно считать постоянной.
2. Для каждого полученного фрагмента предварительно рассчитываются неэмпирическим способом параметры потенциалов, входящих в одноэлектронную часть оператора Гамильтона КМ подсистемы.
3. Взаимодействие КМ и ММ подсистем рассчитывается с помощью неэмпирического метода потенциалов эффективных фрагментов.
4. Взаимодействие между фрагментами описывается в рамках молекулярной механики. В ходе оптимизации геометрической конфигурации рассматриваемой системы геометрия эффективных фрагментов остается фиксированной, при этом конформационная жесткость ММ подсистемы сохраняется.

Предложенный КМ/ММ метод, объединяющий квантово-химические расчеты с неэмпирическим методом потенциалов эффективных фрагментов и молекулярно-механическими силовыми полями, реализован в рамках двух вычислительных пакетов программ, PC GAMESS для квантовой и TINKER для классической подсистемы.

Метод использован для конформационного анализа дипептидного фрагмента N-ацетил-L-аланин N'-мстиламида (ААМА) в водном окружении. Интерес к данной системе был вызван тем, что присутствие молекул воды кардинально влияет на конформацию пептидного фрагмента вследствие образования водородных связей, а также наличием экспериментальных данных по значениям двугранных углов в молекуле ААМА в водном окружении. Экспериментальные структурные данные были получены методом ЯМР-спектроскопии в лиотропном жидкокристаллическом растворителе.

Модельный диэпептидный фрагмент описывался в рамках молекулярной механики, а четыре молекулы воды рассматривались на квантовом уровне. ММ часть разбивалась на шесть эффективных фрагментов: три  $\text{CH}_3$  группы, две группы  $\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})$  и одна  $\text{CH}$  группа. Все квантово-химические расчеты, включая подбор параметров отталкивательного потенциала, проводились в рамках ограниченного варианта метода самосогласованного поля для замкнутых оболочек (ОХФ) с использованием базисного набора  $\text{DH}(\text{d},\text{p})$ . Полученные результаты свидетельствуют о существовании двух возможных конформаций пептидного фрагмента в водном окружении, близких по энергии, что подтверждается полностью неэмпирическими расчетами (рис. 4). Значения двугранных углов хорошо воспроизводят имеющиеся экспериментальные данные. Полученные результаты подтверждают надежность данного варианта комбинированного КМ/ММ метода.



**Рис. 4.** Две конформации комплекса ААМА-4Н<sub>2</sub>О.

В седьмой главе исследовано влияние сольватации на колебатель-

ные спектры комбинационного рассеяния высокосимметричных молекулярных ионов на примере системы  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  в водном растворе на основе тетраэдрической модели соответствующего аниона.

Равновесные геометрические параметры и частоты колебаний модельных систем в основном электронном состоянии были рассчитаны в рамках метода ОХФ. Для атома сурьмы использовано приближение эффективного остоного потенциала в варианте Стивенсена-Баша-Краусса (SBK). Для атомов S использован трехэкспонентный валентный базис  $[11s, 7p/6s, 4p]$ , дополненный поляризационной функцией d-типа с экспонентой, равной 0.54. Такой более гибкий базис на атомах серы выбран с целью улучшения описания перераспределения избыточного отрицательного заряда в комплексе  $\text{SbS}_4^{3-}$ .

Первые попытки моделирования среды были основаны на континуальных моделях описания растворителя как изотропного диэлектрика, характеризующего постоянной среднестатистической диэлектрической проницаемостью в рамках модели SCRF. Установлено, что учет влияния сольватации в рамках модели SCRF весьма избирательно влияет на рассчитываемые характеристики высокосимметричных комплексов, не имеющих постоянного дипольного момента. Так, учет реакционного поля приводит только к сдвигу в красную область тех частот колебаний (типа F<sub>2</sub>), при которых происходит изменение дипольного момента, тогда как и геометрическая конфигурация, и волновая функция остаются неизменными. Несомненно, что и геометрические параметры, и колебательные частоты системы в газовой фазе и в водном растворе должны заметно различаться. Иначе говоря, эта модель является упрощенной и не совсем корректно описывающей характеристики аниона при сольватации. С другой стороны, большим преимуществом модели реакционного поля является простота получаемых результатов и возможность точного указания на явления, которые модель не должна описывать. Это позволяет эффективно сочетать модель SCRF с другими подходами, воспроизводящими систематические изменения геометрических и спектральных параметров при учете растворителя.

Основной вклад в компенсацию большого избыточного заряда должен вносить учет взаимодействия заряженной структуры с противоионами. Предложенная в данной работе модель ионного окружения позволяет рассматривать нейтральную систему. Учет электростатического поля противоионов проводился при условии сохранения тетраэдрической симметрии системы путем добавления точечных зарядов дробной величины. При решении колебательной задачи предполагалось, что добавленные точечные заряды имеют бесконечную массу и расположены на одинаковом расстоянии от центра молекулы ( $r_0$ ). Этот вклад во взаимодействие заряженных частиц считался доминирующим. Полученная система точечных зарядов имела геометрическую конфигурацию усеченного

тетраэдра. Главный вклад в суммарный электростатический потенциал зарядов вносит сферически симметричная часть вида  $V_s(\vec{r}) = -\frac{Q}{R_s}$ , где  $R_s = \max(r, r_0)$ . Использование модельного потенциала такого вида эквивалентно помещению исследуемого комплекса в полость ограниченного размера. Это должно приводить к сокращению равновесных геометрических параметров и к увеличению частот колебаний в молекуле, что и показали результаты проведенных расчетов (Табл. 5).

Таблица 5. Экспериментальные и рассчитанные значения межъядерных расстояний и частот колебаний в анионе  $\text{SbS}_4^-$  ( $T_d$ ) в рамках метода ионного окружения и модели SCRF.

	Эксперимент	Изолированный анион	Метод ионного окружения	SCRF
$\nu, \text{см}^{-1}$	380	360 ( $F_2$ )	390	385
	366	334 ( $A_1$ )	357	357
	178	187 ( $F_2$ )	205	201
	156	139 ( $E$ )	163	163
$r(\text{Sb-S}), \text{Å}$	2.33	2.39	2.37	2.37

Естественным дальнейшим шагом является объединение этого подхода с моделью SCRF (Табл. 5). Дополнительный учет реакционного поля приводит к сдвигу частот  $F_2$  в красную область, как и следовало ожидать. Однако, величина этого сдвига существенно меньше, так как большой избыточный отрицательный заряд комплекса является скомпенсированным.

Таким образом, изложенная схема позволяет исследовать заряженные комплексы в растворе, а также позволяет интерпретировать колебательные спектры этих соединений. Предложенный подход весьма экономичен в вычислительном отношении и удобен для быстрой оценки эффектов сольватации в ионных растворах. Возможна параметризация метода для количественного воспроизведения колебательного спектра.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан новый теоретический подход к описанию матричного влияния атомов инертного газа на структуру и колебательные спектры изолированных молекулярных кластеров и молекул внедрения в рамках гибридного метода КМ/ДФМ. Использование данного подхода позволяет комбинировать неэмпирические методы высокого уровня точности для расчета электронной плотности центральной части системы с экономичным описанием влияния окружения в рамках аналитической модели неэмпирического метода двухатомных фрагментов в молекулах. Хорошая предсказательная способность метода КМ/ДФМ для интерпретации данных спектральных исследований продемонстрирована на примере ряда систем.
2. Результаты расчетов колебательных спектров смешанных молекулярных кластеров  $\text{Ar}_n(\text{HCl})_m$  ( $m=1-4$ ) с помощью метода КМ/ДФМ позволили соотнести наблюдаемые полосы в ИК-спектре с кластерами определенного размера. Предсказанное уширение линий в спектре, связанное с различной структурой и размером образующихся кластеров, а также со снятием вырождения частот колебаний, активных в ИК-спектре, находится в согласии с экспериментальными данными.
3. По результатам расчетов структуры и колебательного спектра молекулы  $\text{NaF}$  в матрице аргона комбинированным методом КМ/ДФМ установлена связь экспериментально наблюдаемого сдвига полос поглощения в ИК-спектрах исследуемой системы при отжиге матрицы с изменением локального геометрического окружения молекулы внедрения. Предложена новая интерпретация колебательного спектра, включая отнесение тонкой структуры полос.
4. Развита КМ/ММ подход, направленный на моделирование свойств биохимических систем с водородными связями, с использованием неэмпирического метода потенциалов эффективных фрагментов для описания влияния окружения. Отличительной чертой этого подхода является возможность учета конформационной жесткости ММ подсистемы. Полученные результаты конформационного анализа пептидного фрагмента в водном окружении подтверждают надежность данного варианта методов КМ/ММ.
5. Предложен подход, моделирующий среднее электростатическое поле противоионов, который в сочетании с континуальным методом описания растворителя в рамках модели самосогласованного реакционного поля позво-

ляет исследовать заряженные комплексы в растворе. Показано, что данный подход весьма экономичен в вычислительном отношении и удобен для быстрой оценки эффектов сольватации в ионных растворах.

6. Разработан эффективный алгоритм поиска стационарных точек на многомерных комбинированных ППЭ, основанный на пошаговой процедуре оптимизации в полном и усеченном координатных пространствах. Предложенный согласованный алгоритм позволяет значительно ускорить процесс минимизации и допускает обобщение на случай оптимизации геометрических параметров в системах, выходящих за рамки нескольких сотен атомов.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. А. В. Шабатина (Боченкова), А. Ю. Ермилов. *Моделирование влияния сольватации на колебательные спектры высокосимметричных молекулярных ионов II Ж. Физ. Химии.*— **2000.**— т. 74, № 1.-С. 167-172.
2. М. Ф. Вигасина, Т. П. Дадзе, Р. Ю. Орлов, А. В. Шабатина (Боченкова). *Тиокомплексы сурьмы в сульфидно-щелочном растворе по данным КР-спектроскопии // Вестн. Моск. Ун-та, Сер.4. Геология.*— **1999.**— №4.— С. **69-71.**
3. M. F. Vigasina, R. Yu. Orlov, A. V. Shabatina (Bochenkova), T. P. Dadze. *Raman spectroscopy of the thioantimony complex in alkaline sulfide solutions II J. Mol. Liq.*- **2001.**- Vol. 91.-P. 103-107.
4. А. В. Шабатина (Боченкова), А. В. Немухин. *Структура и спектры кластеров хлорида водорода // Вестн. Моск. Ун-та, Сер.2. Химия.*— **2000.**— т. **41**, №3. -С. 160-162.
5. A. V. Nemukhin, B. L. Grigorenko, A. V. Bochenkova, I. A. Topol, S. K. Burt. *A QM/MM approach with effective fragment potentials applied to the dipeptide-water structures // J. Mol. Struct.: THEOCHEM.*- **2002.**- **Vol.581**, № 1-3.-P. 167-175.
6. A. V. Nemukhin, B. L. Grigorenko, A. V. Bochenkova, V. M. Kovba, and E. M. Epifanovsky. *Structures of the peptide-water complexes studied by the hybrid quantum mechanical-molecular mechanical (QM/MM) technique // Struct. Chem*- **2004**- Vol.15, № 1.-P. 3-9.
7. A. V. Shabatina (Bochenkova) and A. V. Nemukhin. *Ab initio calculations of binding energies, structures and HCl stretching fundamentals for the molecular*

- clusters (HCl)<sub>n</sub> (n=1-5) // 16<sup>th</sup> International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic, September 3-7, 2000.— Book of Abstracts, p. 39.*
8. A. V. Shabatina (Bochenkova) and A. V. Nemukhin. *Ab initio calculations of geometry and HCl stretching vibration for the molecular clusters (HCl)<sub>n</sub> // 2<sup>nd</sup> V.A. Fock All-Russian School (conference) on Quantum and Computational Chemistry, Novgorod the Great, Russia, January 31 - February 4, 2000.— Book of Abstracts, p.37-38.*
  9. A. V. Bochenkova, A. V. Nemukhin and B. L. Grigorenko. *New computational hybrid QM/MM methodology for the biomolecular design // 2<sup>nd</sup> International Joint Sheffield Conference on Chemoinformatics: Computational Tools for Lead Discovery, Sheffield, England, April 9-11, 2001.— Book of Abstracts, №2.*
  10. A. V. Bochenkova, B. L. Grigorenko and A. V. Nemukhin. *Hybrid ab initio QM/MM molecular simulations using the EFP method // 2<sup>nd</sup> International Symposium "Computer Assistance to Chemical Research", Moscow, Russia, May 22-23, 2001.- Book of Abstracts, p.35.*
  11. A. V. Bochenkova, A. A. Granovsky and A. V. Nemukhin. *Ab initio effective fragment potential approach to model properties of hydrogen chloride molecular clusters inside argon shells /J Euroconference Matrix-2001 "Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species", Szklarska Porgba, Poland, July 7-13, 2001.- Book of Abstracts, №P3-18.*
  12. A. V. Bochenkova, B. L. Grigorenko and A. V. Nemukhin. *Combined QM/MM methodology for the theoretical modeling of H-bond biochemical systems II XIV<sup>th</sup> International Conference-Workshop "Horizons in Hydrogen Bond Research", Torino, Italy, September 3-7, 2001.— Book of Abstracts, №MS6-P5.*
  13. A. В. Немухин, Б. Л. Григоренко, А. А. Грановский, А. В. Боченкова и Е. М. Еиифановский. *Реализация гибридных методов квантовой и молекулярной и механики (КМ/ММ) для моделирования биохимических явлений II 1ая Национальная конференция ИВТН-2002, Москва, Россия, 2002.— Сборник тезисов докладов, с.75.*
  14. A. V. Vochenkova, A. A. Granovsky, A. V. Nemukhin and M. Suhm. *A new hybrid QM/DIM approach applied to the modeling different trapped sites and spectroscopic shifts of mixed molecular clusters Ar<sub>n</sub>(HCl)<sub>m</sub>, Ar<sub>n</sub>(HF)<sub>m</sub> 11*

6<sup>th</sup> World Congress of Theoretically Oriented Chemists: WATOC'02, Lugano, Switzerland, August 4-9, **2002**.- Book of Abstracts, ДОРВ269.

15. D. A. Firsov, A. V. Bochenkova and A. V. Nemukhin. *Application of the DIM-based QM/MM approach for the modeling of vibrational spectra and matrix shifts of the argon containing fluorohydride  $jj A^{\text{th}}$*  International Conference on Low Temperature Chemistry, Keuruu, Finland, August 3-8, 2002.— Book of Abstracts, p.108-109.
16. А. В. Боченкова. *Развитие гибридного КМ/ДФМ метода расчета свойств больших молекулярных кластеров*// Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2003", Москва, Россия, 15-18 апреля, **2003**.— Сборник тезисов докладов, с.254.
17. A. V. Bochenkova, A. A. Granovsky and A. V. Nemukhin. *Combined QM/MM approach based on "mechanical embedding" model: development and application to extended systems* //  $b^{\text{th}}$  Session of the V.A. Fock School on Quantum and Computational Chemistry, Novgorod the Great, Russia, May 12-16, **2003**.- Book of Abstracts, p.55.
18. A. V. Bochenkova, A. A. Granovsky and A. V. Nemukhin. *Combined QM/MM modeling of the proton translocation along the water wires in the extended biological systems* // XI<sup>th</sup> International Congress of Quantum Chemistry: ICQC-2003, Bonn, Germany, July 20-26, **2003**- Book of Abstracts, p.B78.
19. A. V. Bochenkova, A. A. Granovsky, A. V. Nemukhin and M. Suhm. *Original hybrid QM/MM approaches applied to extended systems with hydrogen bonds I* (  $XV^{\text{th}}$  International Conference on Horizons in Hydrogen Bond Research, Berlin, Germany, September 16-21, **2003**.- Book of Abstracts, p.9P02.
20. A. V. Bochenkova, M. A. Suhm, A. A. Granovsky, and A. V. Nemukhin. *Hybrid DIM-based QM/MM approach applied to the modeling of structures and spectra of mixed molecular clusters  $Ar_n(HCl)_m$  and  $Ar_n(HF)_m$*  // J. Chem. Phys.- **2004**-Vol.120, № 8 - принята к печати.
21. A. V. Bochenkova, D. A. Firsov, and A. V. Nemukhin. *Hybrid DIM-based QM/MM approach applied to vibrational spectra and trapping site structures of  $HArF$  in solid argon* // Chem. Phys. Lett.— **2004**.— принята к печати.

Отпечатано в копицентре «Учебная полиграфия»  
Москва, Ленинские горы, МГУ, 1 Гуманитарный корпус.  
[www.stprint.ru](http://www.stprint.ru) e-mail: [zaka7@stprint.ru](mailto:zaka7@stprint.ru) тел 939-3338  
Заказ № 432, тираж 130 экз. Подписано в печать 10.01 2004 г.



ББК 1 2 2 7

РНБ Русский фонд

2004-4

25092